



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

**PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE MOLIBDENO COMO  
MODIFICADORES INTERFACIALES DE ÁNODOS EN CELDAS SOLARES  
HÍBRIDAS**

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
**ING. DAVID MATEUS TORRES HERRERA**

TUTOR  
**DRA. HAILIN ZHAO HU**  
IER-UNAM

TEMIXCO, MORELOS, NOVIEMBRE 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastian

Secretario: Dr. Muñiz Soria Jesús

Vocal: Dra. Zhao Hu Hailin

1<sup>er</sup> Suplente: Dr. Ramírez Morales Erik

2<sup>do</sup> Suplente: Dr. Cortina Marrero Hugo Jorge

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables – UNAM, Temixco, Morelos, México.

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. HAILIN ZHAO HU

---

**FIRMA**

# Agradecimientos

A la Dra. Hailin Zhao Hu por la dirección de mi tesis, la oportunidad brindada para realizar el presente trabajo y sus valiosos consejos y enseñanzas.

A los revisores por la disponibilidad de su tiempo, por las críticas constructivas y consejos recibidos.

A mis compañeros y amigos durante el tiempo trabajado, por sus consejos y el invaluable apoyo dentro y fuera del laboratorio, el aula y las canchas.

Al M.C. Ma. Luisa Ramón García por el apoyo técnico en las mediciones de Difracción de Rayos X (XRD).

Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México y a todo el personal de la institución por permitirme hacer uso de sus instalaciones y servicios durante la elaboración del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante los estudios de maestría.

A los proyectos UNAM PAPIIT-IN106416, CONACyT CB/2012-No.178023 y Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol) Proyecto Estratégico No. 27 por el apoyo brindado.

## **Dedicatoria**

*A Dios por darme la oportunidad de vivir y permitirme culminar este trabajo con esfuerzo y dedicación.*

*A mis padres, Gilberto y Ma. Teresa por su apoyo incondicional durante toda mi formación, por brindarme la educación y los principios que me han hecho llegar hasta aquí, y sobre todo por el amor, admiración, respeto y orgullo que profeso por ellos.*

*A mi novia, Julissa por su cariño, por alentarme a dar lo mejor de mí e inspirarme para culminar de manera exitosa este trabajo.*

*A mi hermana, Irene Saraí por los momentos buenos y malos que hemos compartido y nos han fortalecido como hermanos.*

*A todas las personas e instituciones que de manera directa e indirecta me brindaron su apoyo en la elaboración de este trabajo.*

# ÍNDICE GENERAL

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b><i>Dedicatoria</i></b>	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE GENERAL</b>	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>IX</b>
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>10</b>
1.1 Antecedentes	10
1.2 Justificación	13
1.3 Objetivos	15
<b>CAPITULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>16</b>
2.1 Radiación Solar	16
2.2 Teoría de Bandas de Energía	21
2.2.1 Sólidos	21
2.2.2 Conducción eléctrica	24
2.2.3 Estructura de las bandas de energía en los solidos	26
2.3 Conducción eléctrica en solidos	30
2.3.1 Conducción eléctrica en semiconductores	33
2.4 Energía Solar Fotovoltaica	46
2.4.1 Efecto Fotoeléctrico	46
2.5 Celdas solares basadas en materiales orgánicos	53
2.5.1 Principios de operación de celdas solares orgánicas (OSC)	54
2.5.2 Arreglos de celdas solares orgánicas	61
2.5.3 Celdas Solares Híbridas	63
2.5.4 Ingeniería interfacial en celdas solares	64
<b>CAPITULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>69</b>
3.1 Materiales utilizados	69
3.2 Depósito de MoO <sub>3</sub>	71

3.3 Metodología de elaboración de celdas solares	73
<b>CAPITULO 4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICA, ÓPTICA Y ELÉCTRICA</b>	<b>80</b>
4.1 Caracterización Estructural	80
4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)	80
4.1.2 Análisis Estructural de Películas de MoO <sub>3</sub>	81
4.2 Caracterización Morfológica	84
4.2.1 Microscopía Óptica	84
4.3 Caracterización Óptica	87
4.3.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible	87
4.3.2 Espectroscopia UV-Vis de películas delgadas de MoO <sub>3</sub>	88
4.6 Caracterización Eléctrica	93
4.6.1 Resistencia y Conductividad de materiales	93
4.6.2 Conductividad eléctrica de películas delgadas de MoO <sub>3</sub>	94
4.6.3 Constante Dieléctrica de películas delgadas de MoO <sub>3</sub>	97
<b>CAPITULO 5. DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO DE CELDAS SOLARES HIBRIDAS INCORPORANDO PELÍCULAS DE MoO<sub>3</sub> COMO MODIFICADOR INTERFACIAL</b>	<b>99</b>
5.1 Influencia de la incorporación de la película de MoO <sub>3</sub>	100
5.2 Influencia del depósito de P3HT	103
5.3 Influencia del espesor de la película de MoO <sub>3</sub>	106
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>108</b>
Recomendaciones	110
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>111</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Radiación incidente sobre la superficie de la Tierra	17
Figura 2. Espectro de radiación solar. Tomada de <a href="http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_ita.svg">http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_ita.svg</a> (2016).	20
Figura 3. Estados de agregación de la materia comunes.	21
Figura 4. Rango de resistividades típicas para aislantes, semiconductores y conductores. Tomada de S. M. Sze, <i>Semiconductor Devices: Physics and Technology</i> , Wiley, Ney York (1985). Copyright	26
Figura 5. a) Estructuras de bandas de energía en la separación interatómica de equilibrio, b) Energía de los electrones vs la separación interatómica para un grupo de átomos. Tomada de Z. D. Jastrzebski, <i>The Nature and Properties of Engineering Materials</i> .	28
Figura 6. Estructura de bandas electrónicas posibles. a) Metales como Cu, b) metales como Mg, c) banda característica de aislantes, d) banda característica para semiconductores.	29
Figura 7. Modelo del electrón libre de un metal con energía de Fermi $E_F$ y función de trabajo $q\Phi$	30
Figura 8. Variación de la función de Fermi-Dirac, $F(E)$ , con energía, $E$ , con comportamiento de $F(E)$ a $T = 0 K$ y $T > 0 K$ .	31
Figura 9. a) Función de densidad de estados $N(E)$ , b) distribución de electrones $N(E)F(E)$ con energía $E$ .	33
Figura 10. Modelo de electrones de valencia en una matriz semiconductor de Silicio.	35
Figura 11. Diagrama de bandas de silicio puro.	36
Figura 12. Arreglo bidimensional de Si extrínseco: a) dopaje tipo n, b) dopaje tipo p	38
Figura 13. Diagrama de bandas de dopantes en Si, a) dopantes tipo n, b) dopantes tipo p	39
Figura 14. Diagrama esquemático de bandas y concentración de portadores para un semiconductor: a) intrínseco, b) tipo n y c) tipo p.	41
Figura 15. Potencial de contacto entre metales a) aislados, b) en contacto.	42
Figura 16. Unión pn (a) en formación y (b) en equilibrio.	43
Figura 17. Diagrama de bandas unión pn en equilibrio.	44
Figura 18. Unión pn bajo un potencial V inverso	44
Figura 19. Unión pn bajo un potencial directo.	45
Figura 20. Efecto Fotoeléctrico	46
Figura 21. Estructura celda solar comercial	48
Figura 22. Procesos en una celda solar	49
Figura 23. Circuito equivalente de una celda solar.	50
Figura 24. Curva corriente-voltaje de una celda solar.	51
Figura 25. Alineamiento de bandas de materiales para una heterounión.	56
Figura 26. Principio de separación de cargas en una celda solar	60
Figura 27. Estructura de celdas solares, a) celda bicapa, b) heterounión en bulto.	61
Figura 28. Polímeros conjugados más utilizados en celdas solares híbridas.	64
Figura 29. Niveles energéticos de $\text{MoO}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{WO}_3$ . [8]	67
Figura 30. Alineamiento de niveles energéticos, curvatura de bandas en la interfaz $\text{MoO}_3/\text{CBP}$ y mecanismos de inyección y extracción de huecos. [8]	68
Figura 31. Grabado de ITO	73
Figura 32. Depósito CdS	75
Figura 33. Depósito de nanopartículas de sulfuro de cadmio ( $\text{CdS-n}$ )	76
Figura 34. Depósito P3HT	76
Figura 35. Depósito de $\text{MoO}_3$	77



Figura 36. Mascarilla de Al y CP	78
Figura 37. Mascarilla de Al y depósito de Au	79
Figura 38. Celda Terminada.	79
Figura 39. Interferencia constructiva haz de luz-rojo cristalina	80
Figura 40. Patrón de difracción de rayos X de las películas de MoO <sub>3</sub> horneadas a diferente temperatura.	82
Figura 41. Microscopio Óptico	84
Figura 42. Imágenes ópticas de las películas de MoO <sub>3</sub> a 20x con diferentes tratamientos térmicos: a) sin tratamiento, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C, f) 500°C. (La película depositada presenta el tono blanquecino).	85
Figura 43. Imágenes ópticas de películas de MoO <sub>3</sub> a 40x con tratamientos térmicos: a) 100°C con mufla, b) 100°C con parrilla, c) 150°C con mufla, d) 150°C con parrilla. (La película depositada presenta el tono blanquecino).	86
Figura 44. Interacción de la radiación con un material.	87
Figura 45. Espectros de transmitancia (izquierda) y reflectancia (derecha) de películas de MoO <sub>3</sub> con diferentes espesores.	88
Figura 46. Coeficiente de absorción de películas de MoO <sub>3</sub> con diferentes espesores sin tratamiento térmico.	89
Figura 47. Brecha de energía de películas de MoO <sub>3</sub> con diferentes espesores	89
Figura 48. Arreglo de Elipsometría.	90
Figura 49. Valores experimentales de Psi, Delta (puntos) vs valores calculados por el modelo (curvas continuas).	91
Figura 50. Valores de n, k en cada una de las películas de MoO <sub>3</sub> con respecto a la longitud de onda.	93
Figura 51. Sección transversal de un material y sus dimensiones	94
Figura 52. Colocación de contactos para medición	95
Figura 53. Conductividad de películas delgadas de MoO <sub>3</sub> a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	95
Figura 54. Comparación de conductividad de películas delgadas de MoO <sub>3</sub> con temperaturas de tratamiento térmico de 100°C y 150°C. "M" significa "mufla" y "P", "parrilla",	96
Figura 55. Estructura por capas de una celda solar híbrida tipo ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO <sub>3</sub> /CP/Au	99
Figura 56. Diagrama de niveles de energía en una celda solar híbrida tipo ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO <sub>3</sub> /CP/Au	99
Figura 57. Curvas J-V de celdas solares híbridas. a) Sin MoO <sub>3</sub> , b) Incorporando MoO <sub>3</sub> .	100
Figura 58. Curvas J-V de celdas solares híbridas con nanopartículas de CdS. a) Sin MoO <sub>3</sub> , b) Incorporando MoO <sub>3</sub>	102
Figura 59. Curvas J-V de celdas solares híbridas tipo ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO <sub>3</sub> /CP/Au variando las condiciones de depósito de P3HT en cada caso.	104
Figura 60. Curvas J-V de celdas solares híbridas tipo ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO <sub>3</sub> /CP/Au variando el espesor de MoO <sub>3</sub> y el tipo de nanopartícula de CdS-n.	106

## RESUMEN

Debido a que las celdas solares orgánicas e híbridas buscan nuevos caminos para mejorar la eficiencia de conversión de energía solar y su estabilidad condiciones ambientales, fue de interés el estudio del depósito de películas ultra delgadas de  $\text{MoO}_3$  como modificadores interfaciales por el método de evaporación térmica. Se obtuvieron películas delgadas a través de este proceso controlando la cantidad de polvo que se colocaba dentro del evaporador consiguiendo así espesores diferentes. Estas películas fueron horneadas a diferentes temperaturas para analizar la estructura cristalina, el tamaño promedio de cristales; Se observaron cambios en la morfología a través de un microscopio óptico derivado de un espesor tan delgado; este fue estimado a través de un modelo con la técnica de elipsometría óptica, la cual nos permitió conocer el índice de refracción, el coeficiente de extinción y la constante dieléctrica de las películas. Mediante espectroscopía UV-VIS se determinó el coeficiente de absorción de las películas en función de la longitud de onda y el ancho de bando prohibido. A través de la técnica de Fotorrespuesta se determinaron las propiedades eléctricas de las películas (resistencia, conductividad y resistencia de cuadro) tanto en oscuridad como en iluminación. Se elaboraron celdas solares híbridas con óxido de estaño-indio como sustrato conductor transparente, sulfuro de cadmio como capa selladora depositado por el proceso de baño químico y nanopartículas de sulfuro de cadmio sintetizadas por el método de precipitación química formando una bicapa rugosa tipo n, Se depositaron películas delgadas de Poli(3-hexiltiofeno) por el método de spin coating como capa tipo p, encima de las películas de CdS. Se incorporó en esta estructura la película ultra delgada de  $\text{MoO}_3$  como modificador interfacial entre el polímero semiconductor y el contacto eléctrico formado por una capa buffer de pintura de carbón depositada por spray que evita la penetración del contacto de oro depositado por evaporación térmica dentro de las celdas. Los parámetros de salida de las celdas se determinaron a partir de las curvas de corriente eléctrica medidas para diferentes voltajes aplicados. Se observó que la incorporación de las películas de  $\text{MoO}_3$  dentro de las celdas híbridas mejoró la eficiencia de estas debido a un aumento del  $V_{oc}$  y del FF, así mismo se evidenció una mejor reproducibilidad del dispositivo. Se estudiaron distintos cambios en el proceso de depósito por spin coating del polímero semiconductor buscando modificar el espesor y la homogeneidad del depósito, sin embargo no se obtuvieron mejoras significativas por lo que es un proceso que falta por optimizar. Se elaboraron celdas con espesores de película de  $\text{MoO}_3$  menores al inicialmente utilizado, sin embargo esto no favoreció el desempeño de la celda. Se considera pertinente un estudio más amplio de otros parámetros con la finalidad de encontrar condiciones óptimas para la elaboración de celdas solares.

## CAPITULO 1

# INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

El avance de la ciencia y el conocimiento acerca del mundo que nos rodea ha permitido al ser humano desarrollar máquinas, herramientas y tecnología que en mayor o menor grado le han permitido realizar diversas actividades de manera más rápida, cómoda y efectiva que tienen como objetivo primordial satisfacer las necesidades de la población y la sociedad en general. Sin embargo para poder hacer uso de dicha tecnología se necesita de fuentes de energía que sean capaces de abastecer de manera continua y eficiente el consumo energético y se adapten a los cambios continuos de nuestra sociedad.

En concordancia con esto, el desarrollo de la tecnología ha permitido que el ser humano posea el don de una mayor esperanza de vida. Lo que en principio representa un aumento de la población mayor al presentado en los inicios de la especie. Durante los últimos 20 años los seres humanos han experimentado un incremento casi exponencial de su población de tal modo, que para el año 2013 se estimó la población mundial en más de 7,000 millones de personas [1], las cuales requieren de energía para realizar sus actividades. De acuerdo a datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA) se estimó que, durante el año 2013 la población a nivel global consumió 108,170 TWh de energía (9,301 MTep). Ante lo cual se presentó un aumento de aproximadamente 50% con respecto al consumo del año 1973 (54,270 TWh) y de 6.5% con respecto al año 2010 [2]. Estos indicadores nos demuestran que la tendencia a futuro del consumo de energía

global seguirá siendo creciente y desafiante. Para satisfacer esta demanda, el ser humano ha optado por el aprovechamiento de los recursos naturales a su alrededor. En particular los combustibles más utilizados actualmente debido a su alta densidad energética y al fácil aprovechamiento son los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural). Sin embargo estos han provocado, a través de su uso y consumo, desde el siglo XVIII, la liberación a la atmósfera de millones de toneladas métricas de carbono. La mitad de estas emisiones se han producido desde mediados de la década de 1970 [3]. La estimación de las emisiones de carbono a nivel mundial en 2013 de los combustibles fósiles fue de 32,200 millones de toneladas métricas de carbono, lo que representa un aumento del 2.2 % respecto a 2012 [4].

El problema con una emisión descontrolada del carbono en forma de dióxido de carbono es un aumento significativo de la temperatura promedio de la Tierra, esto a causa del efecto invernadero. La existencia del efecto invernadero se postuló por primera vez por Arrhenius en 1896 [5]. De acuerdo con su hipótesis, gases específicos en la atmósfera de la Tierra, el vapor de agua ( $H_2O$ ) en primer plano, posteriormente dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), óxido nitroso ( $N_2O$ ), ozono ( $O_3$ ), y los hidrocarburos halogenados, permitían únicamente la transmisión de la radiación ultravioleta-visible (longitudes de onda cortas) pero no la de la radiación infrarroja (longitudes de onda larga), reflejada por la superficie de la Tierra. Este efecto invernadero natural es beneficioso, ya que constituye la base de la gran variedad de vida vegetal y animal en la Tierra. Cuando es demasiado fuerte o demasiado débil, no puede existir la vida. Como ejemplos tenemos la atmósfera de Marte que contiene muy poco dióxido de carbono, lo que resulta en una temperatura de aproximadamente  $-60^{\circ}C$ . La atmósfera de la Venus contiene demasiado dióxido de carbono que contribuye a una temperatura de aproximadamente  $430^{\circ}C$ .

Se encuentra bien establecido que la producción natural de estos gases garantiza un equilibrio térmico en el planeta, que permite mantener una temperatura promedio de  $25^{\circ}C$ . Sin embargo a las actividades humanas tales como la

industria, el transporte y tráfico vehicular, las centrales de producción de energía, calefacción de los hogares, y la quema de los bosques tropicales crean el llamado efecto invernadero antropogénico. Sabiendo todo esto y tomando en cuenta la magnitud del volumen de carbón que es emitido a la atmosfera, existe una creciente preocupación de que el efecto invernadero antropogénico podría dar lugar a un desarrollo no sostenible del clima de la Tierra con consecuencias negativas para la humanidad y de manera general para todos los seres vivos en el planeta. Actualmente estas fuentes de energía representan el 89% del total de la energía consumida por los seres humanos [6]. A diferencia de las diferentes formas en que aprovechamos la energía en su forma eléctrica, mecánica, térmica, química, etc. para realizar nuestras actividades. En la sociedad dependemos directamente de combustibles no renovables, que debido a este carácter limitado o finito, se irán agotando paulatinamente, ya que se estima que para el año 2030 la producción de combustibles fósiles comenzara a disminuir [7], lo que puede provocar un desabasto a mediano y largo plazo de energía, que daría paso a situaciones de inestabilidad social, económica y política en todo el mundo. Todo esto nos demuestra que la matriz energética con la que contamos actualmente debe ser migrada de manera estratégica a fuentes de energía alternativa que provean un abastecimiento sustentable.

## 1.2 Justificación

La búsqueda constante de fuentes de energía que permitan abastecer en un mediano a largo plazo las necesidades energéticas de la sociedad representa uno de los desafíos de este nuevo siglo. La investigación está focalizada en buscar nuevas alternativas energéticas y al mismo tiempo en reducir el impacto negativo al medio ambiente. Para concretar todos estos puntos los esfuerzos están orientados a aprovechar fuentes de energía que tengan la capacidad de renovarse. La energía del Sol de una forma u otra es la fuente de casi toda la energía en el planeta. Los seres vivos en general dependemos del Sol para obtener calor y alimentos. Sin embargo, las personas también aprovechamos esta fuente de muchas otras maneras diferentes. Por ejemplo, los combustibles fósiles, se utilizan para el transporte y la generación de electricidad y son en esencia energía solar almacenada desde hace millones de años. Del mismo modo, la biomasa convierte la energía del sol en un combustible, que puede ser usado para el calor, el transporte o la electricidad. La energía eólica, que se ha utilizado por cientos de años para proporcionar energía mecánica o para el transporte, utiliza las corrientes de aire que son creadas por calentamiento del aire a través del Sol y la rotación de la Tierra. Hoy en día, las turbinas eólicas convierten la energía eólica en energía eléctrica, incluso la energía hidroeléctrica se deriva del Sol. Considerando todo esto es posible afirmar que la radiación solar juega un papel fundamental en el sostenimiento de la vida en la Tierra.

No obstante de todas las fuentes de energía mencionadas anteriormente, la energía solar presenta diferentes ventajas con respecto a las mencionadas anteriormente debido a que esta puede aprovecharse en gran parte de las regiones del planeta y se considera prácticamente inagotable. De esta fuente en particular es posible obtenerse energía en forma de calor, a través de sistemas de concentración, colectores y hornos solares. Por otro lado también puede obtenerse en forma de electricidad a través del uso de celdas solares fotovoltaicas. Si bien los avances actuales han demostrado que es factible el aprovechamiento de la energía solar a través de celdas solares, también se ha

visto que en algunos casos el tipo de materiales utilizados son de alto costo económico, es decir, de baja abundancia en la corteza terrestre o bien en otros casos los procesos de purificación de los materiales y la fabricación de celdas solares resultan costosos y contaminantes.

Debido a eso actualmente buena parte de la investigación en celdas solares se encuentra encaminada en la búsqueda de nuevos materiales tales como materiales orgánicos y poliméricos, que presenten propiedades semiconductoras similares a los materiales inorgánicos utilizados comercialmente, pero que su costo de producción, su impacto al ambiente sea menor y su gama de aplicaciones sea aún mayor. Sin embargo el principal problema de estas radica en la inestabilidad de los materiales utilizados con respecto al ambiente, tiempo etc. y las bajas eficiencias que presentan. En este rubro existen también las celdas solares híbridas, dispositivos que aprovechan las ventajas de ambos materiales existentes y que buscan reducir este margen de inestabilidad existente. Uno de los principales retos en el desarrollo de celdas solares híbridas es mejorar los valores de eficiencia de conversión actuales.

Uno de los principales desafíos en las celdas híbridas y orgánicas es mejorar los procesos de extracción de electrones o huecos en la interfaz material orgánico/cátodo o ánodo. Una de las alternativas es colocar en dicha interfaz una capa ultra-delgadas de materiales conocidos como modificadores interfaciales y funcionar como capa “buffer” que faciliten la transferencia de carga a los electrodos. Entre los materiales candidatos por sus niveles energéticos, su facilidad de depósito y alta estabilidad se encuentran óxidos metálicos como  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$   $\text{V}_2\text{O}_5$  [8].

Esta tesis reporta la caracterización de películas ultra delgadas de  $\text{MoO}_3$  y su incorporación en una celda solar híbrida con estructura ITO/CdS/P3HT/Au, la cual ha sido estudiada en el grupo de investigación, con la finalidad de mejorar la transferencia de la carga fotogenerada del material orgánico hacia el ánodo y por consiguiente obtener una mejora en la eficiencia de conversión de la celda.

## 1.3 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es depositar películas ultra delgadas de  $\text{MoO}_3$  por el método de evaporación térmica para utilizarse como modificador interfacial del ánodo en una celda solar híbridas cuya capa está formada por sulfuro de cadmio (CdS) y poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

### Como objetivos particulares:

Optimizar las condiciones de depósito de películas ultra delgadas de  $\text{MoO}_3$ .

Caracterizar propiedades las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas depositadas de  $\text{MoO}_3$ .

Analizar el comportamiento y parámetros de salida de celdas solares híbridas tipo CdS/P3HT con la incorporación de  $\text{MoO}_3$ .



## CAPITULO 2

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Radiación Solar

La radiación solar se puede definir como el conjunto de ondas electromagnéticas emitidas por el Sol. El Sol es una estrella del tipo espectral G2 que en su superficie se encuentra a una temperatura efectiva de 5,778 K [9]. Dentro del interior del Sol tienen lugar una serie de reacciones de fusión nuclear, que tienen como resultado una pérdida de masa que se transforma en energía. Esta energía liberada del Sol se transmite al exterior de manera radiativa. La expulsión de energía del Sol puede modelarse como radiación de cuerpo negro y la intensidad de la radiación emitida con una temperatura  $T$  en la frecuencia  $\nu$  viene dada por la ley de Planck [10] expresada en la ecuación 2.1:

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.1)$$

Dónde:

- $I$  es la radiancia espectral [ $\text{J}/\text{m}^2$ ]
- $\nu$  es la frecuencia de onda [H]
- $T$  es la temperatura [K]
- $k$  es la cte. de Boltzmann [ $\text{J}/\text{K}$ ]
- $h$  es la constante de Planck [Js]
- $c$  es la velocidad de la luz [m/s]
- $e$  es la base del logaritmo natural

La radiación solar que se percibe en la superficie de la Tierra es solo una parte de la radiación electromagnética emitida por el Sol. La potencia radiativa total emitida por el Sol es de  $63.45 \text{ MW/m}^2$ . Sin embargo, de toda esta energía, únicamente llega al exterior de la atmósfera terrestre una cantidad fija, llamada constante solar con un valor de  $1,353 \text{ W/m}^2$  de acuerdo a medición por satélites. No obstante esta cantidad varía entre  $\pm 3\%$  durante el año a causa de la elipticidad de la órbita terrestre [11]. Después de atravesar la atmosfera la radiación solar llega a la superficie del planeta como se observa en la Figura 1.

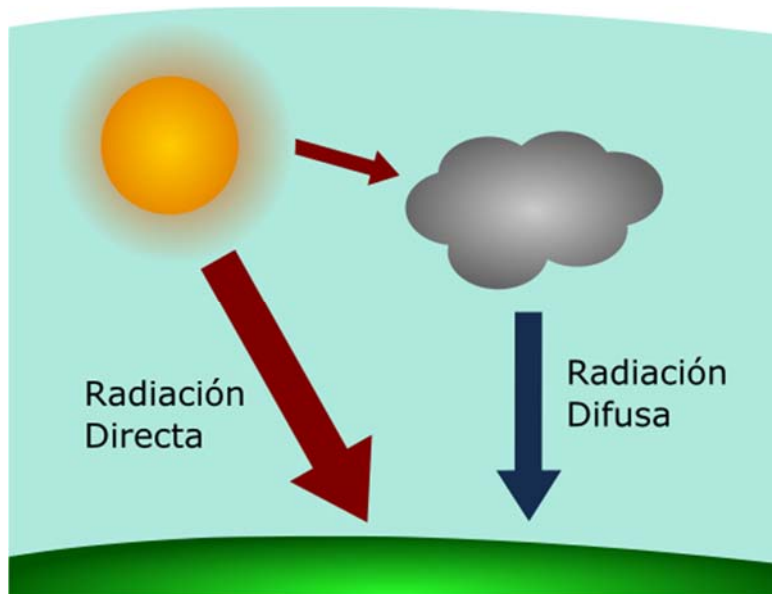


Figura 1. Radiación incidente sobre la superficie de la Tierra

Cuando la radiación solar directa no es bloqueada por las nubes, se experimenta como radiación solar directa, una combinación de luz brillante y calor radiante. Cuando se encuentra bloqueada por las nubes o refleja en otros objetos, se experimenta como radiación difusa. La potencia de la radiación varía según el momento del día, las condiciones atmosféricas que la amortiguan y la latitud. Se puede asumir que en buenas condiciones de radiación considerando la contribución directa y difusa el valor es de  $1,120 \text{ W/m}^2$ .

El espectro de casi toda la radiación electromagnética solar que inciden a la atmósfera de la Tierra se extiende por un rango de  $100 \text{ nm}$  a aproximadamente  $1$

mm. Este espectro de radiación se puede dividir en cinco regiones en orden creciente de longitudes de onda:

### Espectro Ultravioleta C (UVC)

Se extiende por un intervalo de 100 a 280 nm. El término ultravioleta se refiere al hecho de que la radiación está en una frecuencia más alta que la luz violeta (y, por lo tanto, también invisible para el ojo humano). Cabe mencionar que la energía de un fotón es igual al producto de la constante de Planck y la frecuencia del mismo,  $v$ . Debido a que la frecuencia es igual a la velocidad de la luz  $c$  dividida por la longitud de onda del mismo fotón, por lo tanto los fotones que tienen menores longitudes de onda, como los que son de ultravioleta poseen mayores energías. A causa de la absorción por la atmósfera llegan muy pocos fotones de ultravioleta a la superficie de la Tierra. Este espectro de la radiación tiene propiedades germicidas, y se utiliza en las lámparas germicidas.

### Espectro Ultravioleta B (UVB)

Su alcance se extiende por 280 a 315 nm. También se absorbe en gran medida por la atmósfera, y junto con UVC son los rangos responsables de la reacción fotoquímica que conduce a la producción de la capa de ozono. Este espectro radiativo interfiere en los enlaces moleculares y puede alterar las moléculas de ADN y además causa quemaduras solares.







### Espectro Ultravioleta A (UVA)

Se extiende por 315 y 400 nm. Se utiliza en cosmética como fuente de bronceado artificial (las cabinas y camas de bronceado) y en fotoquimioterapia o terapia PUVA para la psoriasis. Actualmente se sabe que los rayos UVA causan un daño significativo a ADN por vías indirectas (a través de formación de radicales libres y especies reactivas de oxígeno), y es capaz de causar cáncer.

### Espectro Visible

La zona o luz visible se extiende por 380 a 780 nm. Se trata de la región que es visible a simple vista. Los colores del arco iris en el espectro visible incluye todos esos colores, violeta, azul, verde, amarillo, naranja y rojo, cuyas longitudes de onda están indicadas en la Tabla 1. Se dicen los colores del espectro puro o colores monocromáticos. También es el rango de la radiación de salida más intensa del espectro de irradiancia total del sol.

Tabla 1. Espectro de radiación visible

Color		Longitud de onda aproximada
Violeta		380-450 nm
Azul		450-495 nm
Verde		495-570 nm
Amarillo		570-590 nm
Naranja		590-620 nm
Rojo		620-780 nm

### Espectro Infrarrojo

Se extiende desde los 700 nm a 1060 nm (1 mm). Es responsable de una parte importante de la radiación electromagnética que llega a la Tierra. Corresponde a longitudes de onda más largas y lleva poca energía asociada. Su efecto aumenta la agitación de las moléculas, provocando un aumento de temperatura.

En términos de Energía incidente, la radiación solar en la superficie de la Tierra se encuentra distribuida entre el 52 y 55 por ciento por radiación infrarroja (por encima de los 700 nm), entre 42 y 43 por ciento de radiación visible (entre 400 nm y 700 nm) y entre 3 y 5 por ciento de radiación ultravioleta (debajo de 400 nm). Por encima de la atmosfera la radiación es un 30 por ciento más intensa como se muestra en la Figura 2.

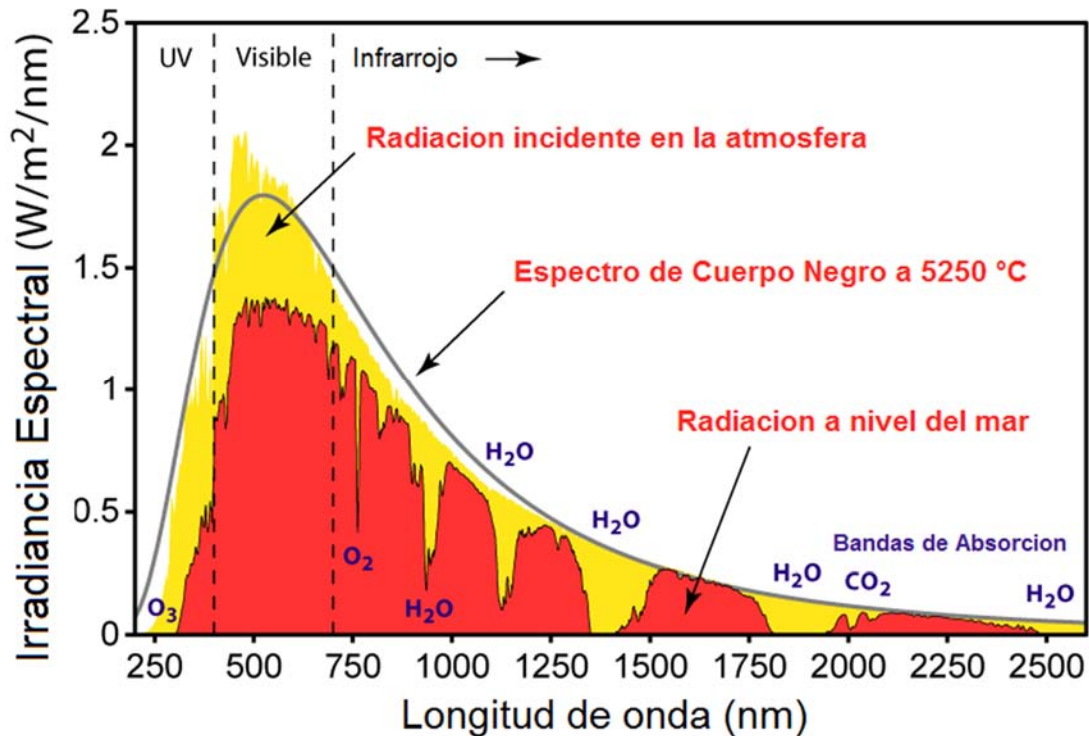


Figura 2. Espectro de radiación solar. Tomada de [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar\\_spectrum\\_ita.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_spectrum_ita.svg) (2016).

## 2.2 Teoría de Bandas de Energía

Los materiales pueden clasificarse en tres estados de acuerdo con las distancias interatómicas o intermoleculares: el gaseoso, el líquido y el sólido (ver la figura 3).

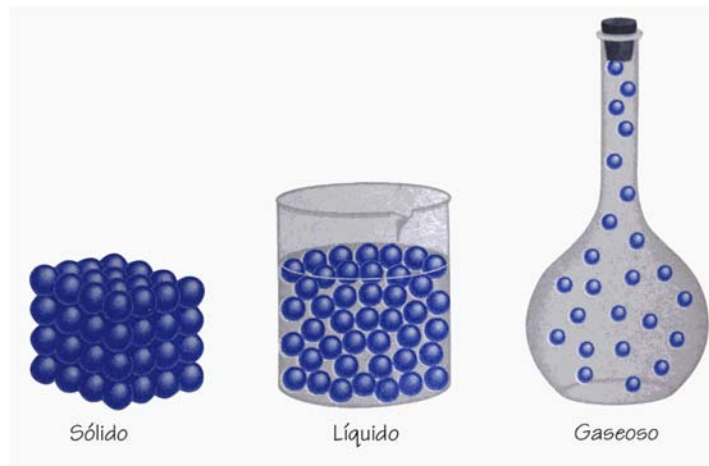


Figura 3. Estados de agregación de la materia comunes.

En estado gaseoso, la distancia promedio entre las moléculas que conforman una sustancia es muy grande comparada con el tamaño de la molécula, de modo que en este caso se puede hacer la consideración que se encuentran aisladas entre sí. Por otro lado, muchas sustancias se encuentran en el estado sólido a temperaturas y presiones ordinarias. En este estado, las moléculas (o átomos) ya no pueden ser consideradas aisladas. Su separación es comparable con el tamaño molecular, y la intensidad de las fuerzas que las mantienen unidas es del mismo orden de magnitud que las fuerzas que ligan a los átomos para formar moléculas. En el estado líquido, la separación entre los átomos o moléculas está entre los casos anteriores.

### 2.2.1 Sólidos

En estado sólido, las propiedades de una molécula se alteran por la presencia de moléculas vecinas. El sólido se puede considerar como una molécula grande, donde las fuerzas entre los átomos se deben a las interacciones de los electrones

atómicos y donde la estructura del sólido está determinada por el arreglo de núcleos y electrones que resulta en un sistema estable desde el punto de vista de la mecánica cuántica.

Un sólido puede ser cristalino o no cristalino. Una característica de los sólidos cristalinos es el arreglo regular de los átomos, patrón periódico de manera recurrente llamado red cristalina. En cambio, en sólidos no cristalinos, tales como concreto y plástico, el patrón regular perfecto no se mantiene en distancias grandes, pero se tiene un patrón ordenado en la vecindad de cualquier átomo.

Los sólidos son clasificados de acuerdo con el tipo de enlace predominante siendo los tipos principales: molecular, iónico, covalente y metálico.

### Sólidos Moleculares

Están constituidos por moléculas que son tan estables que mantienen mucha de su individualidad cuando son colocadas muy cerca una de otra. Los electrones en la molécula se encuentran todos apareados, de modo que los átomos en moléculas diferentes no pueden formar enlaces covalentes entre sí. La fuerza de enlace presente es la atracción de van der Waals que se encuentra entre dichas moléculas en la fase gaseosa. El mecanismo físico implicado en la atracción de van der Waals, es una interacción entre dipolos eléctricos.

La energía de interacción es proporcional al promedio del cuadrado del momento dipolar eléctrico inductor. La atracción resultante es débil, ya que las energías de enlace son del orden de  $10^{-2}$  eV y la fuerza varía con el inverso de la séptima potencia de la separación intermolecular. Muchos compuestos orgánicos, gases inertes y gases ordinarios como el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno forman sólidos moleculares en el estado sólido. Dado que el enlace débil, la solidificación se lleva a cabo a muy bajas temperaturas, donde los efectos perturbativos de la agitación térmica son muy pequeños. (Por ejemplo, el punto de fusión del hidrógeno sólido es 14 K). El enlace débil hace que los sólidos moleculares sean fáciles de deformar y comprimir y la carencia de electrones libres los hace malos conductores de calor o electricidad.

### Sólidos Iónicos

Tales como el cloruro de sodio, consisten en un arreglo regular tridimensional de iones positivos y negativos alternados que tienen una energía menor que la de los iones separados. La estructura es estable, porque la energía de enlace debida a la atracción electrostática neta excede a la energía gastada en transferir electrones para crear iones aislados a partir de átomos neutros. El enlace iónico en sólidos no es direccional, ya que los iones implicados poseen capas cerradas esféricamente simétricas. Por lo tanto, los iones están arreglados como esferas en un empaquetamiento compacto. La simetría real del cristal depende de qué arreglo minimice la energía, y esto a su vez depende de los tamaños relativos de los iones implicados.

Dado que no existen electrones libres que puedan portar energía o carga, estos materiales son malos conductores de calor o electricidad. Los sólidos iónicos por lo general son duros, debido a que las fuerzas electrostáticas entre los iones son grandes, asimismo, poseen puntos de fusión altos. Se pueden excitar vibraciones de la red con energías que corresponden a radiación en el infrarrojo lejano, de modo que los sólidos iónicos muestran propiedades de absorción óptica muy fuertes en esa región.

### Sólidos Covalentes

Son aquellos que contienen átomos que están ligados por electrones de valencia compartidos. Los enlaces son direccionales y determinan el arreglo geométrico de los átomos en la estructura del cristal. La rigidez de su estructura electrónica hace que los sólidos covalentes sean duros y difíciles de deformar y ocasiona sus altos puntos de fusión. Dado que no existen electrones libres, los sólidos covalentes son malos conductores de calor o electricidad. En algunos casos, como en el silicio y germanio son semiconductores. Algunos sólidos covalentes, como el diamante, son transparentes a temperatura ambiente; la energía requerida para excitar sus estados electrónicos excede la de los fotones en la región visible del espectro de



modo que dichos fotones no son absorbidos. Sin embargo, la mayoría de los sólidos covalentes absorben en el visible y por tanto son opacos.

### Sólidos Metálicos

Son aquellos que exhiben un enlace que puede ser considerado como un caso límite del enlace covalente, en la que todos los iones del cristal comparten electrones. Cuando un cristal se forma con átomos que tienen electrones débilmente ligados en las últimas capas, esos electrones pueden liberarse de los átomos individuales por la energía disponible al formarse el enlace. Estos electrones se mueven en el potencial combinado de todos los iones positivos y son compartidos por todos los átomos del cristal. Se habla de un gas de electrones que ocupa los espacios entre los iones positivos y que ejerce fuerzas atractivas sobre cada ion, las cuales exceden las fuerzas repulsivas de los otros iones, de ahí que resulte el enlace.

Los átomos tienen espacios vacíos en sus capas electrónicas más externas, y no existen suficientes electrones de valencia por átomo para formar enlaces covalentes fuertes. Los electrones son compartidos por todos los átomos y se encuentran libres para viajar por todo el cristal de átomo en átomo, ya que existen muchos estados electrónicos desocupados. Un sólido metálico es una red regular de iones positivos esféricamente simétricos, arreglados en forma de esferas compactas, a través de las cuales se mueven los electrones. Los sólidos metálicos son excelentes conductores de electricidad o calor, ya que los electrones pueden absorber fácilmente energía de radiación incidente, o de las vibraciones de la red y moverse bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado o un gradiente térmico. Dichos sólidos son opacos, ya que fácilmente pueden absorber radiación en la región visible del espectro electromagnético.

#### **2.2.2 Conducción eléctrica**

Independientemente de la clase de material involucrado, o su estado físico (gas, líquido o sólido), una corriente eléctrica  $I$  [A] fluye cuando una concentración de portadores  $n$  [ $1/m^3$ ] con carga  $q$  [C] se mueve con velocidad  $v$  [m/s] más allá de un

plano de referencia dado en respuesta a un campo eléctrico aplicado  $E$  [V/m]. La magnitud de la densidad de corriente  $J$  [A/m<sup>2</sup>], o la corriente por unidad de área, que fluye se expresa entonces por la siguiente relación:

$$J = nqv \quad (2.2)$$

Para pequeños campos eléctricos la velocidad de los portadores es proporcional al campo eléctrico de la forma:

$$v = \mu E \quad (2.3)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\mu$  es conocida como movilidad [m<sup>2</sup>/Vs]. Sustituyendo  $v$  en la relación de  $J$  obtenemos la ecuación 2.4:

$$J = nq\mu E \quad (2.4)$$

Esto puede ser reescrito como  $J = \sigma E$ , donde  $\sigma$  [( $\Omega\text{m}$ )<sup>-1</sup>] es la conductividad eléctrica con un valor de  $nq\mu$ . La resistividad  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ] de un material es el inverso de la conductividad de la forma (ecuación 2.5):

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = (nq\mu)^{-1} \quad (2.5)$$

Los materiales pueden ser distinguidos de acuerdo a la magnitud de la resistividad y la forma en que esta cambia con la temperatura. El rango de resistividad típica de un número de metales, semiconductores y aislantes se representa gráficamente en la Figura 4. Es de destacar la enorme diferencia de 24 órdenes de magnitud de la resistividad entre los mejores (metales) y peores (aislantes) conductores, respectivamente. No hay ninguna otra propiedad del material que se extiende tan grande un rango de magnitud.

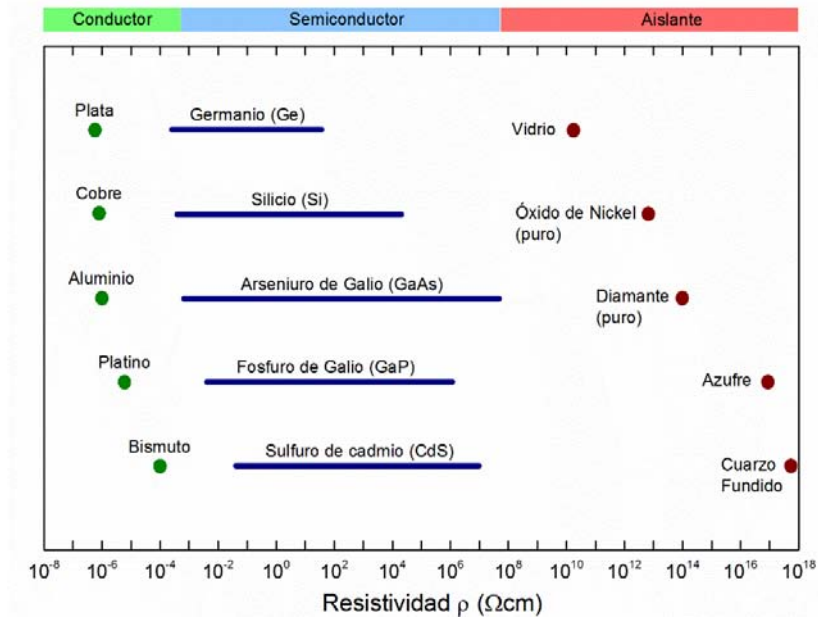


Figura 4. Rango de resistividades típicas para aislantes, semiconductores y conductores. Tomada de S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, Wiley, New York (1985). Copyright

Los metales pueden estar más alejados de otras dos clases de materiales, ya que se convierten en conductores más pobres conforme la temperatura se eleva, lo que implica una dependencia de la resistividad con respecto a la temperatura positiva (es decir,  $d\rho/dT > 0$ ). Los semiconductores y aislantes, sin embargo, se convierten en mejores conductores al aumentar la temperatura ( $d\rho/dT < 0$ ).

### 2.2.3 Estructura de las bandas de energía en los sólidos

En todos los conductores, semiconductores y muchos materiales aislantes, la magnitud de la conductividad eléctrica depende mucho del número de electrones disponibles para participar en el proceso de conducción. Ahora bien, no todos los electrones de cada átomo se aceleran por la acción de un campo eléctrico. El número de electrones que pueden participar en la conducción eléctrica en determinado material se relaciona con la distribución de los estados electrónicos o niveles de energía, y por lo tanto, con la manera en que estos estados son ocupados por los electrones.

En cada átomo individual existen niveles de energía discretos que pueden ser ocupados por electrones, dispuestos en niveles y subniveles. Los niveles se designan mediante números enteros (1,2, 3, etc.), y los subniveles mediante letras (s, p, d, f). En cada uno de los subniveles *s*, *p*, *d*, *f* existen uno, tres, cinco y siete estados respectivamente. Los electrones en la mayoría de los átomos ocupan sólo los estados de menor energía, con dos electrones de espín opuesto por cada estado, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. La configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los electrones dentro de los estados permitidos. No obstante al extrapolar este planteamiento a materiales sólidos, podemos suponer que un sólido está formado por un gran número de átomos,  $N$ , inicialmente separados entre sí. A distancias de separación relativamente grandes, cada átomo es independiente de todos los demás y tendrá los niveles de energía atómicos y la configuración electrónica que tendría si estuviera aislado.

Sin embargo, si los átomos se aproximan unos a otros, los electrones se alteran por la acción de los electrones y los núcleos de los átomos adyacentes. Esta influencia es tal que cada estado atómico diferente se divide o desdobra en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos en el sólido que forman lo que se denomina una *banda de energía de los electrones*. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica (Figura 5 a) y empieza con los niveles electrónicos más exteriores, puesto que son éstos los primeros en alterarse a medida que los átomos coalescen. Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre los estados adyacentes es muy pequeña. En la separación de equilibrio, la formación de bandas no puede ocurrir en los subniveles de electrones cercanos al núcleo, como se ilustra en la Figura 5 b). Además, pueden producirse intervalos prohibidos entre las bandas de energía adyacentes, lo cual también se indica en la figura; normalmente, la energía localizada en estos intervalos de banda no está disponible para que los electrones la ocupen. El número de estados dentro de cada banda será igual al número total de estados con los que contribuyen  $N$

átomos. Por ejemplo una banda  $s$  constará de  $N$  estados, y una banda  $p$  de  $3N$  estados.

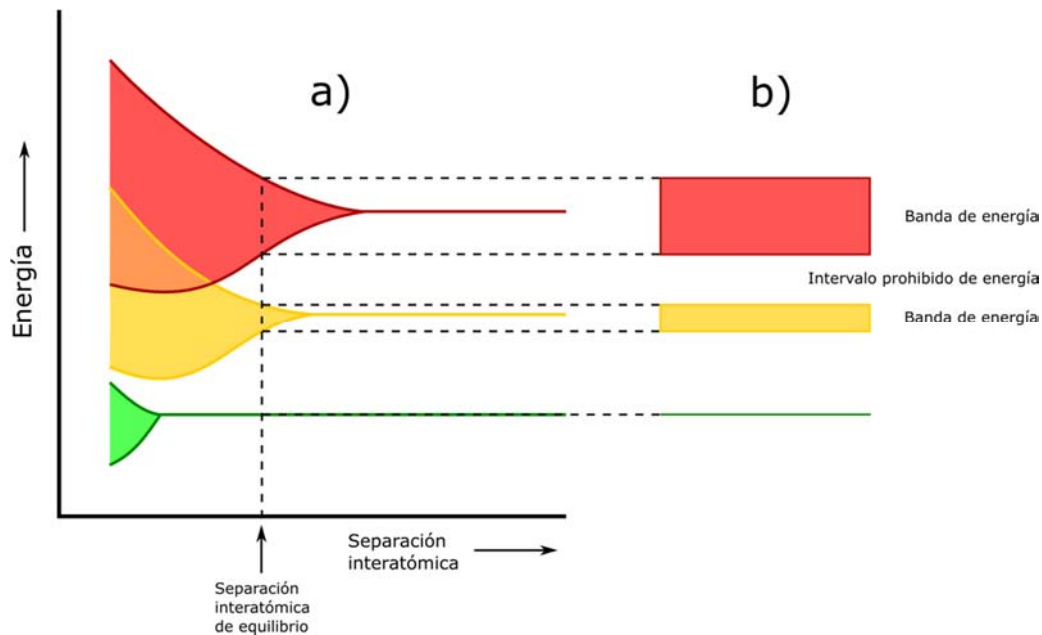


Figura 5. a) Estructuras de bandas de energía en la separación interatómica de equilibrio, b) Energía de los electrones vs la separación interatómica para un grupo de átomos. Tomada de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*.

Con respecto a la ocupación, cada estado de energía puede aceptar dos electrones, cada uno con espín opuesto. Además, las bandas contendrán los electrones que residían en los niveles correspondientes de los átomos aislados. Desde luego, existirán bandas vacías y posiblemente bandas que estarán ocupadas sólo parcialmente.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son consecuencia de su estructura electrónica de bandas, es decir, de la organización de las bandas electrónicas externas y de la manera en cómo se encuentran ocupadas. A  $0\text{ K}$  son posibles cuatro tipos distintos de estructuras de banda. En el primero, la banda de valencia, que es la exterior, sólo está parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al estado de más alta energía a  $0\text{ K}$  se denomina energía de Fermi  $E_F$ . Esta estructura de banda de energía es típica de algunos metales. En particular de aquellos que tienen un solo electrón de valencia  $s$  (por ejemplo, el cobre). Cada átomo de cobre tiene un electrón  $4s$ , sin embargo, para un sólido de

$N$  átomos la banda  $4s$  capaz de acomodar  $2N$  electrones. Por consiguiente, sólo la mitad de las posiciones de los electrones están ocupadas dentro de la banda  $4s$ . En la segunda estructura de bandas, (que también se encuentra en los metales), hay un traslape de una banda vacía con una banda ocupada, El magnesio tiene esta estructura de banda. Cada átomo aislado de Mg tiene dos electrones  $3s$ . Sin embargo, cuando se forma el sólido, las bandas  $3s$  y  $3p$  se traslapan. En este caso y a  $0\text{ K}$ , la energía de Fermi se toma como la energía por abajo de la cual, para  $N$  átomos, están llenos  $N$  estados, con dos electrones por estado.

Las dos estructuras de banda últimas son similares; una banda (la *banda de valencia*) que está completamente llena con electrones está separada de una *banda de conducción* vacía, y entre ellas queda un *intervalo prohibido de energía*. En los materiales puros los electrones no tienen energía en este intervalo. La diferencia entre las dos estructuras de bandas radica en la magnitud del intervalo prohibido de energía. En los materiales que son aislantes, el intervalo prohibido es relativamente ancho (mayor que  $3.5\text{ eV}$ ), mientras que en los semiconductores es estrecho (menor que  $3.5\text{ eV}$ ). La energía de Fermi para estas dos estructuras de bandas se localiza en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro.

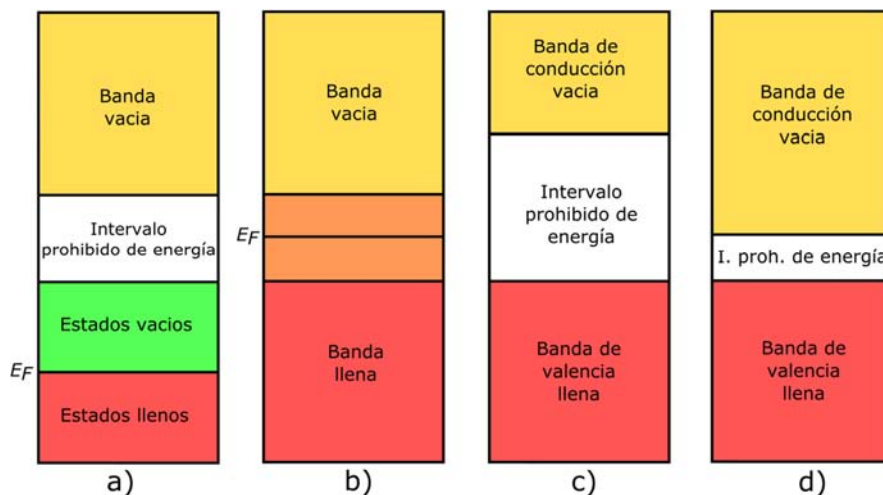


Figura 6. Estructura de bandas electrónicas posibles. a) Metales como Cu, b) metales como Mg, c) banda característica de aislantes, d) banda característica para semiconductores.

## 2.3 Conducción eléctrica en sólidos

La descripción de los sólidos metálicos sugiere que contienen una distribución típica de los niveles de átomos internos coronados por un denso paquete continuo de conducción o niveles de electrones libres. La energía de estos niveles se obtiene suponiendo que los electrones se limitan a un pozo del que nunca podría escapar. Una imagen más realista en un metal es considerar que las paredes no se extienden a una energía infinita sino que ahora existe un muro finito que confina los electrones libres, como se muestra en la Figura 7. Pero los electrones con la energía de Fermi todavía tienen que adquirir la energía de la función de trabajo,  $q\Phi$  un tipo de barrera de energía electrostática, antes de que estén completamente libres de metal. Los valores típicos de  $q\Phi$  varían entre 2 eV y 5 eV.

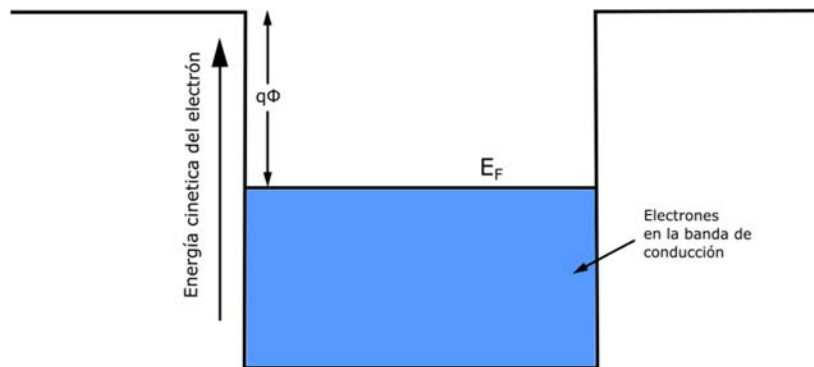


Figura 7. Modelo del electrón libre de un metal con energía de Fermi  $E_F$  y función de trabajo  $q\Phi$

Los niveles de energía de electrones dentro del metal están ligeramente modificados con respecto a los del pozo infinito pero de igual forma se encuentran densamente empaquetados. Para manejar un número tan grande de electrones discretos y niveles de energía de la estrategia es definir distribuciones continuas. En particular existen dos funciones ampliamente utilizadas para facilitar el manejo estadístico de los electrones de conducción y son útiles para interpretar las propiedades eléctricas de los metales, así como los semiconductores. La primera

es la función de distribución de electrones de Fermi-Dirac, la cual presenta la forma:

$$F(E) = \frac{1}{\left( e^{\left[ \frac{E-E_F}{kT} \right]} + 1 \right)} \quad (2.6)$$

En ella se especifica cuál es la probabilidad  $F(E)$  de que un nivel electrónico con energía  $E$  se encuentre ocupado. A una temperatura  $T = 0 \text{ K}$ , los electrones llenan todos los estados disponibles hasta  $E_F$  cuando el nivel posee una energía  $E$  menor que  $E_F$ , dado que  $e^{-\infty} = 0$  y por lo tanto  $F(E) = 1$ . De manera similar, si la energía  $E$  del nivel que se encuentra ligeramente por encima de  $E_F$  entonces  $F(E) = 0$  ya que  $e^{\infty} = \infty$ . Este comportamiento de la función puede observarse graficado en la Figura 8.

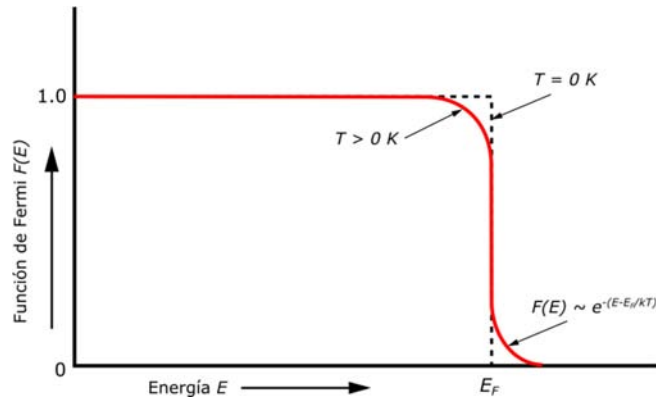


Figura 8. Variación de la función de Fermi-Dirac,  $F(E)$ , con energía,  $E$ , con comportamiento de  $F(E)$  a  $T = 0 \text{ K}$  y  $T > 0 \text{ K}$ .

Si la temperatura se encuentra por encima de  $0 \text{ K}$ , los electrones en el nivel de Fermi pueden ser excitados a niveles energéticos más altos desocupados. Esto permite que los electrones que se encuentran a niveles inferiores se liberen y pase a niveles superiores. Como resultado de esto cuando  $F(E)$  se encuentra a energías ligeramente por encima de  $E_F$  la función aumenta y por el contrario disminuye (anti simétricamente) para energías por debajo de  $E_F$ . A altas energías,  $e^{\left[ \frac{E-E_F}{kT} \right]} > 1$ , y  $F(E) \sim e^{-\left[ \frac{E-E_F}{kT} \right]}$ . Sin embargo esta es la dependencia de la distribución de Boltzmann. Tanto en metales como semiconductores a menudo es



posible sustituir la función de Fermi-Dirac por la función de distribución de Boltzmann.

La segunda función es la densidad de estados  $N(E)$ , y especifica el número total de estados que están posicionados entre la energía  $E$  y la energía  $E + dE$ . A medida que la energía  $E$  aumenta, de la misma forma se incrementa el número de estados. Sin embargo, la gran degeneración en números cuánticos grandes sirve para limitar la magnitud de la energía alcanzada, y  $N(E)$  tiene una dependencia parabólica de la energía dada por:

$$N(E) = \frac{1}{2} \pi \left( \frac{8m_e}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.7)$$

Donde:

- $m_e$  es la masa del electrón
- $h$  es la constante de Planck

Al hacer el producto de la ecuación 2.6 y 2.7, obtenemos la densidad de estados ocupados  $N_e$ , que nos da cuenta de la suma estadística de estados de forma física aceptable. En primer lugar, los estados electrónicos  $[N(E)]$  deben existir, y entonces la probabilidad  $[F(E)]$  de que estos se encuentren ocupados deben ser considerados. Si combinamos la ecuación 2.6 y 2.7 se puede determinar el valor de  $E_F$  para metales a 0 K, considerando la integral:

$$N_e = \int_0^{E_F} N(E)F(E)dE \quad (2.8)$$

Si  $T = 0 K$  podemos afirmar que  $F(E) = 1$  y la energía más alta ocupada es  $E_F$ , por lo tanto resolviendo para el límite superior obtenemos:

$$E_F = \frac{h^2}{8m_e} \left( \frac{3N_e}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (2.9)$$

Como se muestra en la Figura 9, es posible describir la distribución de los electrones de conducción (ecuación 2.8).

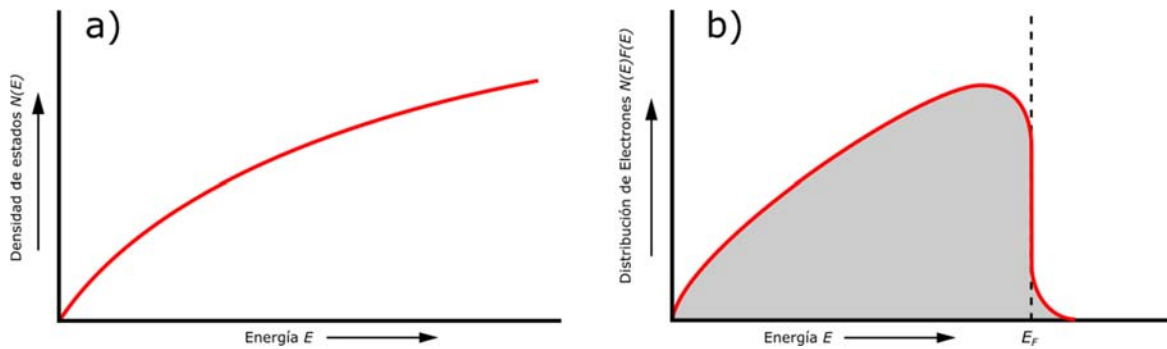


Figura 9. a) Función de densidad de estados  $N(E)$ , b) distribución de electrones  $N(E)F(E)$  con energía  $E$ .

### 2.3.1 Conducción eléctrica en semiconductores

Los semiconductores se caracterizan por tener una estructura de bandas de electrones como la mostrada en la Figura 6 d). A 0 K, la banda de valencia está completamente llena y está separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía relativamente estrecho. Los dos semiconductores elementales son silicio (Si) y germanio (Ge), ambos tienen enlaces covalentes. En la Tabla 2 se muestran los principales elementos utilizados en tecnología de semiconductores.

Tabla 2. Principales elementos utilizados en tecnología de semiconductores.

II B	III A	IV A	V A	VI A
	Boro (B)	Carbono (C)	Nitrógeno (N)	
	Aluminio (Al)	Silicio (Si)	Fosforo (F)	Azufre (S)
Zinc (Zn)	Galio (Ga)	Germanio (Ge)	Arsénico (As)	Selenio (Se)
Cadmio (Cd)	Indio (In)	Estaño (Sn)	Antimonio (Sb)	Telurio (Te)
Mercurio (Hg)		Plomo (Pb)	Bismuto (Bi)	

Asimismo, existe un gran número de materiales semiconductores compuestos. Uno de estos grupos es el formado por elementos de los grupos III A y V A, por ejemplo, arseniuro de galio (GaAs) y antimonio de indio (InSb), que a menudo se denominan compuestos III-V. Los compuestos formados por elementos de los grupos II B y VI A también presentan comportamiento semiconductor, entre éstos

se incluyen el sulfuro de cadmio (CdS) y el telurio de cinc (ZnTe). A medida que los dos elementos que forman estos compuestos están más separados con respecto a sus posiciones relativas en la tabla periódica, el enlace atómico se hace más iónico y la magnitud del intervalo prohibido aumenta, por lo que los materiales tienden a convertirse en aislantes.

En los semiconductores intrínsecos, cada electrón excitado a la banda de conducción deja detrás un "electrón ausente" en uno de los enlaces covalentes, o en términos de bandas, un estado electrónico vacante en la banda de valencia. Bajo la influencia de un campo eléctrico, la posición de este "electrón ausente" dentro de la red cristalina es ocupada por otro electrón de valencia para completar el enlace, pero a su vez, deja un "electrón ausente" en otra posición. Como esta situación se repite sucesivamente, puede considerarse que "el electrón ausente" tiene movilidad. Este proceso se simplifica tratando al electrón ausente de la banda de valencia como una partícula cargada positivamente llamada *huevo*. Se considera que un huevo tiene una carga de la misma magnitud que la del electrón, pero de signo opuesto. Así, en presencia de un campo eléctrico, los electrones y los huecos excitados se mueven en direcciones opuestas. Además, en los semiconductores tanto los electrones como los huecos son dispersados por las imperfecciones de la red.

Debido a que en un semiconductor intrínseco hay dos tipos de portadores de carga (electrones libres y huecos), la expresión para la conductividad eléctrica debe ser modificada para incluir un término que considere la contribución de la corriente de los huecos:

$$\sigma = nq\mu_e + pq\mu_p \quad (2.10)$$

Donde:

- $P$  es el número de huecos por metro cubico
- $\mu_h$  es la movilidad de huecos

En los semiconductores la magnitud de  $\mu_h$  es siempre menor que  $\mu_e$  dado que los electrones se mueven a través de la banda de conducción donde existe mayor libertad para trasladarse en comparación con la banda de valencia debido a la separación interatómica y al nivel de ocupación de las mismas. Para semiconductores intrínsecos, es decir, no están impurificados con otros elementos, cada electrón promovido a través del intervalo prohibido deja atrás un hueco en la banda de valencia, de modo que  $p = n = n_i$ . De esta forma  $n_i$  se conoce como la *concentración del portador intrínseco*.

### Semiconductores intrínsecos

Una representación gráfica bastante útil de la red de Silicio es presentada en la Figura 10:

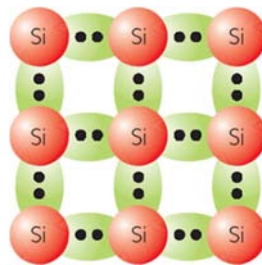


Figura 10. Modelo de electrones de valencia en una matriz semiconductor de Silicio.

Cada uno de los cuatro enlaces del átomo contiene dos electrones de valencia compartidos por otros átomos vecinos. A temperaturas muy bajas todos los enlaces tienen sus espacios totalmente ocupados por electrones y es posible decir que la banda de valencia está llena. Sin embargo conforme la temperatura aumenta, debido a estímulos térmicos algunos de esos enlaces de valencia se rompen y los electrones pasan a la banda de conducción. Simultáneamente, debido a la ausencia del electrón se dejan en la banda de valencia *huecos*. El diagrama de bandas de la Figura 11 muestra todos los estados de energía disponibles para ser ocupados por electrones. A  $0\text{ K}$ , los electrones de valencia ocupan todos los estados hasta un nivel de energía máximo,  $E_V$ . Desde el borde superior de la banda de valencia hasta el borde inferior de la banda de conducción  $E_C$ , hay una brecha de energía libre de estados  $E_g$  donde los electrones no pueden ubicarse.

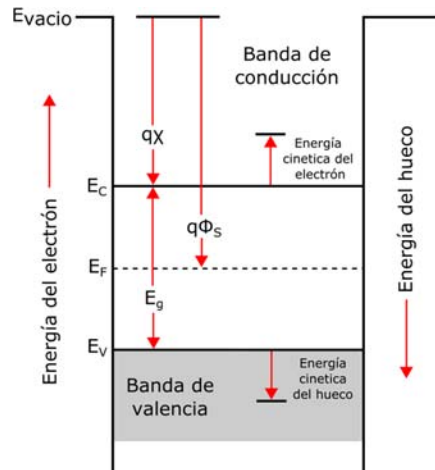


Figura 11. Diagrama de bandas de silicio puro.

Por encima de  $E_C$ , existen un conjunto de estados para electrones que se encuentran vacío. La generación térmica de pares *electrón-hueco* produce un número igual de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. En la banda de conducción los electrones se comportan muy parecido a los electrones libres o de conducción en un metal. Ellos también son como los electrones en un pozo y la distribución de los electrones se caracteriza por la función de Fermi-Dirac (Ecuación 2.6) y la densidad de estados Figura 9. Lo más importante, estos electrones son libres para conducir la electricidad.

Del mismo modo, se encuentran los huecos en la banda de valencia. El aumento de la energía para ellos es equivalente a la disminución de la energía de los electrones, y viceversa. La magnitud de la brecha de energía, es una característica clave de los semiconductores, para Si,  $E_g = 1.12 \text{ eV}$ , una energía que es típicamente suficiente para provocar difusión atómica en sólidos.

Una de las dos energías que desempeñan un rol importante en los semiconductores es, la energía de Fermi,  $E_F$ . En un semiconductor intrínseco,  $E_F$  se encuentra precisamente en la mitad de la brecha de energía. La razón se puede extraer de la ecuación 2.6, debido a que es el estado de energía para el cual la función de Fermi-Dirac,  $F(E)$ , o la probabilidad de ocupación de electrones, es igual a 0.5. A  $0 \text{ K}$ , los estados en la cima de la banda de valencia están

ocupados,  $F(E_V) = 1$ , mientras que en el fondo de la banda de conducción están vacíos,  $F(E_C) = 0$ . Por lo tanto,  $E_F$  debe encontrarse en algún punto intermedio. De igual forma, para cada electrón que es excitado a la parte inferior de la banda de conducción conforme la temperatura aumenta, un hueco se genera en la parte superior de la banda de valencia. La desocupación de estados de valencia se equilibra con la ocupación de los estados de conducción, por lo que de nuevo la  $E_F$  se encontrará a la mitad de sus respectivas energías.

La otra energía importante es la *función de trabajo* de semiconductores,  $q\Phi_s$ . Al igual que en los metales, la función de trabajo es la energía necesaria para elevar un electrón de  $E_F$  a un nivel justo por fuera del semiconductor conocido como *nivel de vacío*. Cuando los electrones entran a un semiconductor del nivel de vacío y caen al nivel de  $E_C$  (no  $E_F$ ) pierden una energía  $q\chi$  conocida como *afinidad electrónica*.

Para calcular la concentración de portadores  $n$  y  $p$  consideramos el producto de densidad de estados disponibles  $N(E)$  y la  $F(E)$  la cual para facilitar cálculos podemos tomar como la aproximación de Boltzmann:

$$\text{Electrones} \rightarrow F_C(E) = f(E) \sim e^{[-(E-E_F)] / kT} \quad (2.11)$$

$$\text{Huecos} \rightarrow F_V(E) = 1 - f(E) \sim e^{[-(E_F-E)] / kT} \quad (2.12)$$

Así mismo se debe considerar la densidad de estados disponibles de acuerdo al portador de carga, para los electrones consideraremos buscar los estados desde  $E_C$  hasta infinito, es decir, la banda de conducción y para los huecos los estados disponibles desde menos infinito, hasta  $E_V$ , siendo la banda de valencia. De tal forma que simplificando términos obtenemos que:

$$n = N_C \cdot e^{\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right)} \text{ con } N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.13)$$

$$p = N_V \cdot e^{\left(\frac{-E_F - E_V}{kT}\right)} \text{ con } N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.14)$$

De tal modo que es posible calcular el nivel de Fermi sustituyendo términos y despejando  $E_F$ :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (2.15)$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} - \frac{3}{4} kT \cdot \ln \left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right) \quad (2.16)$$

### Semiconductores extrínsecos

Los materiales semiconductores más utilizados presentan un impurificamiento o dopaje para mejorar sus características de cara a diferentes aplicaciones. Si nosotros consideramos el arreglo de átomos de Si intrínseco (Figura 10) y a su vez agregamos elementos de la columna V A, este adquiere un carácter *tipo n*, lo cual significa que existirá un exceso de electrones disponibles para conducir. La Figura 12 a) nos muestra el resultado de un dopaje tipo n.

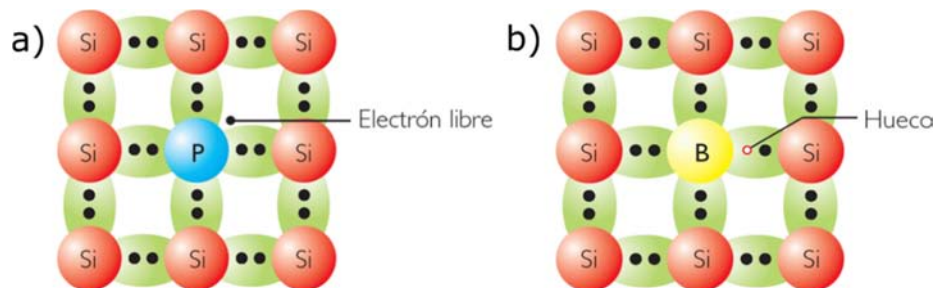


Figura 12. Arreglo bidimensional de Si extrínseco: a) dopaje tipo n, b) dopaje tipo p

Después de completar los enlaces covalentes de Si sigue existiendo un electrón extra. Con una pequeña cantidad de excitación térmica este electrón se desprende y entra en la banda de conducción. En el proceso el dopante se ioniza y adquiere una carga positiva +1. Las implicaciones de la incorporación de un dopante tipo n se pueden visualizar en el diagrama de bandas correspondiente de la Figura 13 a) donde se presentan las energías de ionización de elementos del Grupo VA,  $E_d$ . Puesto que los elementos de tipo n dopado donan electrones a la banda de conducción son conocidos como *donantes*. La concentración extrínseca de electrones excitados a la banda de conducción de los donantes ionizados,  $n_0$ , viene dado aproximadamente por:

$$n_0 = n_i \cdot e^{\left[\frac{E_F - E_i}{kT}\right]} \quad (2.17)$$

Donde  $n_i$  es la concentración intrínseca del dopante. Así mismo es posible calcular el nivel de Fermi despejándolo de la ecuación 2.17. En un semiconductor tipo n la concentración de impurezas  $N_D$  son mayores a  $n_i$  de tal modo que puede considerarse  $n_0 \approx N_D$ .

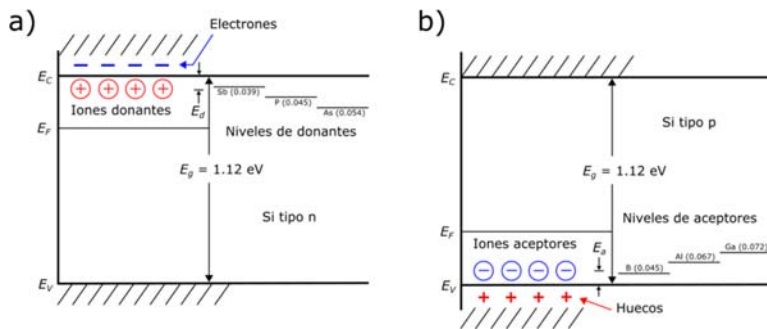


Figura 13. Diagrama de bandas de dopantes en Si, a) dopantes tipo n, b) dopantes tipo p

De forma análoga, los elementos de la columna III A pueden sustituir átomos de Si en la red y crear un semiconductor *tipo p* que posea un exceso de huecos. Esto se debe a la naturaleza trivalente de los átomos dopantes. Los átomos se



encuentran a un electrón de completar sus enlaces covalentes. Ellos aceptan este electrón de la banda de valencia de Si, dejando detrás un hueco. Esta es la razón por la que este tipo de dopantes se denominan *aceptores*. El diagrama de átomos y la estructura electrónica son mostrados en la Figura 12 b) y la Figura 13 b) respectivamente. El átomo aceptor ionizado entonces adquiere una carga negativa de -1. Una forma similar a la ecuación 2.17, con  $E_i - E_F$  reemplazando a  $E_F - E_i$ , nos indica la concentración de huecos en la banda de valencia de origen extrínseco. Del mismo modo en un semiconductor tipo p la concentración de impurezas  $N_A$  son mayores a  $n_i$  de tal modo que puede considerarse  $p_0 \approx N_A$ .

Es de importancia tomar en cuenta que los estados que anteriormente estaban prohibidas en la brecha de energía se han convertido en accesibles a niveles de electrones dopantes. El dopaje de silicio también se acompaña de cambios en la posición del nivel de Fermi.

$$p_0 = n_i \cdot e^{\left[\frac{E_i - E_F}{kT}\right]} \quad (2.18)$$

Un desplazamiento hacia arriba de  $E_F$  hacia  $E_C$  en materiales tipo n se debe a la mayor probabilidad de ocupación de electrones de los estados de energía más altos. Por lo tanto, la energía para la que  $F(E) = 1/2$  es proporcional a la cantidad de donantes fácilmente ionizables y se eleva por encima del valor intrínseco o la mitad de  $E_g$ . Por razones similares  $E_F$  cae hacia  $E_V$  en proporción al número de aceptores ionizados presentes.

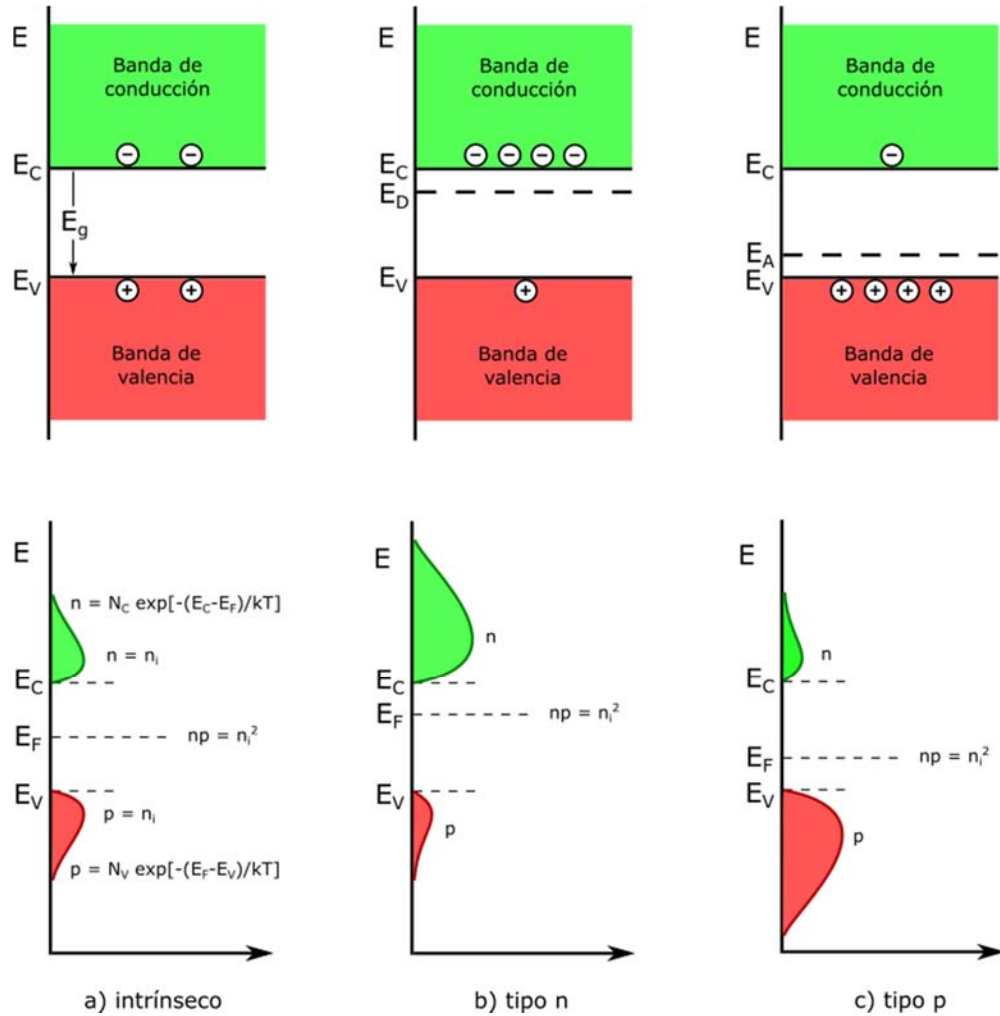


Figura 14. Diagrama esquemático de bandas y concentración de portadores para un semiconductor: a) intrínseco, b) tipo n y c) tipo p.

### 2.3.2 Fenómeno de uniones de semiconductores

#### Potencial de contacto entre metales

Además del estudio de materiales semiconductores por separado, es interesante conocer el comportamiento de uniones entre los semiconductores y otros semiconductores, metales y aislantes. Resulta más comprensible tratar el tema inicialmente considerando la unión de dos metales, A y B, con funciones de trabajo  $E_F(A)$  y  $E_F(B)$ , intercalados por un aislante en el medio Figura 15 a). Se supone arbitrariamente que  $E_F(A) < E_F(B)$  y por lo tanto  $q\Phi(A) > q\Phi(B)$ .

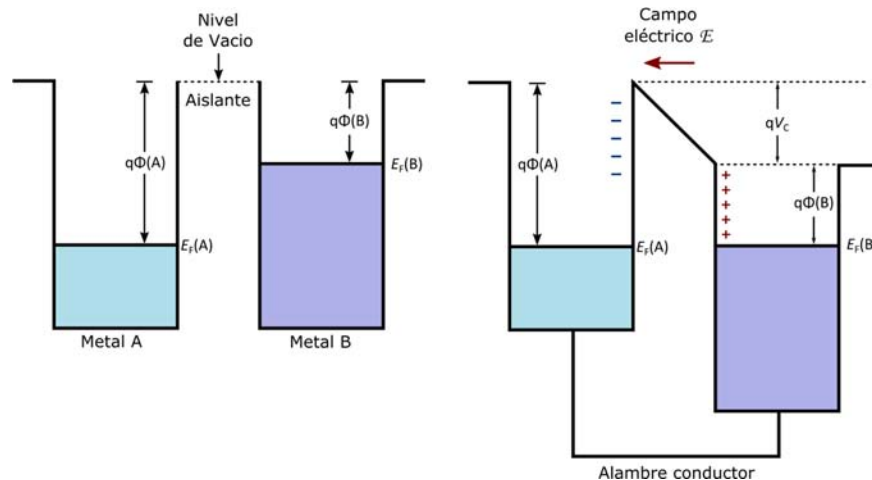


Figura 15. Potencial de contacto entre metales a) aislados, b) en contacto.

En la Figura 15 b) se considera que un hilo conductor conecta los metales. Siempre que los materiales electrónicos entran contacto entre sí se aplica una ley de equilibrio: *las energías de Fermi deben estar equilibradas en todas partes*. Esto ocurre por transferencia de electrones de B a los niveles sin relleno inferiores de A hasta que el nivel del mar de electrones es el mismo en ambos metales. Sin embargo debido a esto, A se carga negativamente y B positivamente en el proceso, lo que favorece una inversión subsiguiente de transferencia de carga. Un equilibrio dinámico se establece rápidamente, y se detiene el movimiento de los electrones en cualquier dirección. Un potencial eléctrico conocido como *potencial de contacto* ( $qV_c$ ) se forma entre los metales con una magnitud igual a la diferencia de energías de Fermi, o bien, la diferencia entre funciones de trabajo. Cabe mencionar que debido a que se forma un gradiente de potencial, se establece un campo eléctrico en el espacio entre los metales. Sin embargo no es posible extraer energía debido a que se trata de un sistema termodinámico en equilibrio.

### Uniones semiconductoras

El comportamiento de este tipo de uniones es fundamental para entender el funcionamiento de dispositivos electrónicos como diodos, transistores o celdas solares.

a) Unión p-n sin campo eléctrico aplicado

Antes de la formación de unión, el material de tipo n consta de un gas uniforme de los electrones de conducción móviles que impregna una distribución de átomos donantes ionizados inmóviles o fijos cargados positivamente. La carga del electrón negativo equilibra la carga positiva fija. En el lado del tipo p existe un estado complementario. Allí, una distribución uniforme de huecos móviles pueblan los enlaces de valencia que rodean los aceptores ionizados inmóviles o fijos con carga negativa. Cuando se forma la unión, una corriente de electrones fluye del material n al material p, mientras que una de huecos fluye del material p al material n, de manera que los electrones en la banda de conducción llenan huecos en la banda de valencia. Como resultado, se crea una *región de agotamiento* en el cual ni los electrones ni huecos móviles pueden permanecer ahí. Debido al proceso de recombinación de cargas, el semiconductor tipo n adquiere una carga positiva y el semiconductor tipo p una carga negativa. Esta distribución de cargas genera un *campo eléctrico interno* que se opone al movimiento de cargas a través de la región de carga de agotamiento.

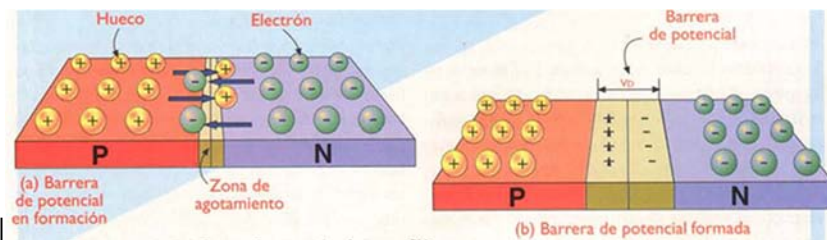


Figura 16. Unión pn (a) en formación y (b) en equilibrio.

Debido a que en la unión los niveles de las energías de Fermi deben equilibrarse, se presenta un doblamiento de las bandas de ambos materiales únicamente en la región de agotamiento. Lejos de esta zona las bandas permanecen como estaban por separado. Al ocurrir el doblamiento de bandas, los niveles de las energías de Fermi, las funciones de trabajo y la brecha de energía poseen el mismo valor. De igual manera que en los metales, se forma un potencial de contacto  $qV_0$  con magnitud igual a la diferencia entre energías de Fermi  $E_F(n) - E_F(p)$  o equivalentemente a la diferencia entre las funciones de trabajo. Si se aplican

potenciales eléctricos externos de la unión es posible lograr desplazamientos de los bordes de banda y de la energía de Fermi.

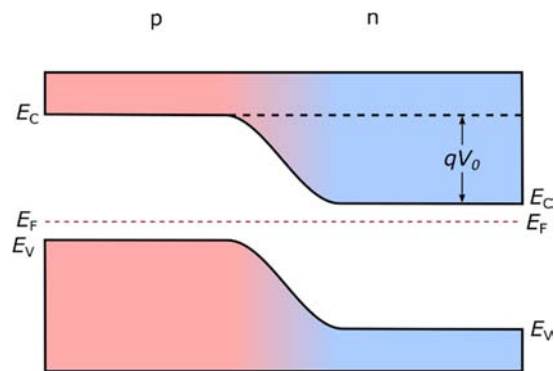


Figura 17. Diagrama de bandas unión pn en equilibrio.

b) Unión pn bajo un campo eléctrico aplicado

Cuando una diferencia de potencial  $V$  inversa se aplica a través de la unión p-n, es decir, una terminal negativa para el lado p y una terminal positiva en el lado n (Figura 18), los respectivos portadores mayoritarios (electrones en el material de tipo n y huecos en el material de tipo p) se alejan de la unión, lo que provoca que en la zona de agotamiento existan menos portadores y esta crezca más. El diagrama de bandas resultante muestra un salto de unión mayor que en el caso en equilibrio, lo que nos da idea de un campo eléctrico más grande. Por mucho los niveles de Fermi ya no son iguales, lo que indica que el equilibrio ya no existe. En este estado prácticamente no circula corriente a través de la unión.

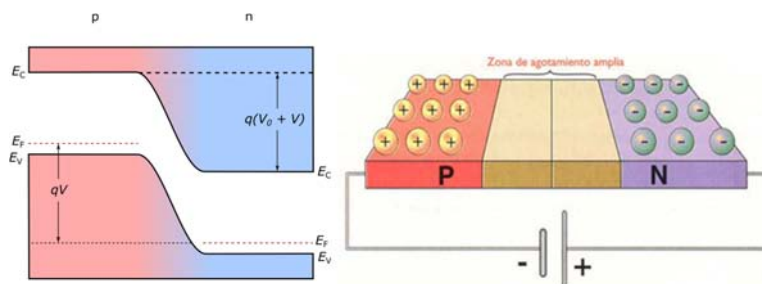


Figura 18. Unión pn bajo un potencial  $V$  inverso

Por el contrario si se aplica una diferencia de potencial directa  $V$  a través de la unión p-n (aplicación del terminal positivo en el lado p y el terminal negativo en el lado n) (Figura 19), observaremos cómo el potencial  $V_0$ , el campo eléctrico generado, y la anchura de la región de agotamiento través de la unión son reducidos. Los electrones mayoritarios desde el lado n se sienten atraídos por el lado p, y los huecos mayoritarios del lado p al lado n, provocando recombinación. Cualquier pérdida de portadores se repone por la fuente de energía externa de modo que existirá un continuo flujo de corriente. Cuanto mayor sea el grado de polarización directa, mayor será el flujo de corriente.

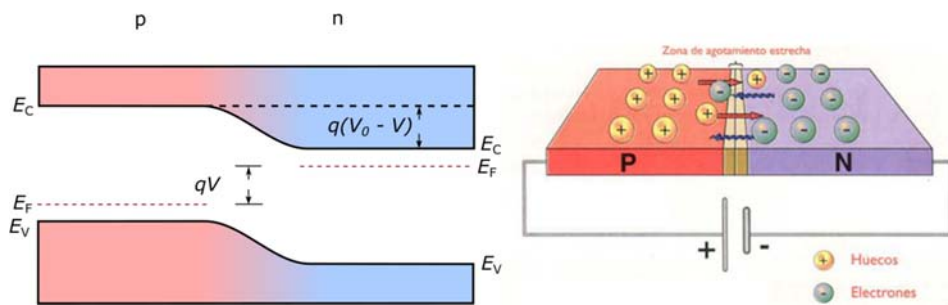


Figura 19. Unión pn bajo un potencial directo.

De esta manera vemos que la unión p-n se puede comportar como un rectificador; la corriente fluye solamente para una diferencia de potencial positiva, pero no lo hace si se presenta un potencial negativo. Este tipo de dispositivos es denominado diodo, y se modela matemáticamente a través de la forma:

$$I = I_0 \cdot \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (2.19)$$

Donde  $I$  [A] es la corriente que pasa por el diodo,  $I_0$  [A] la corriente de saturación cuando el voltaje aplicado [V] es cero,  $q$  [C] la carga eléctrica,  $n$  el factor de idealidad,  $k$ [eV/K] la constante de Boltzmann, y  $T$ [K] la temperatura. El factor de idealidad del diodo determina la desviación de la forma de la curva característica de un diodo respecto a la que tendría un diodo ideal en iguales circunstancias. Esto ocurre a defectos en los materiales o la construcción del diodo.

## 2.4 Energía Solar Fotovoltaica

### 2.4.1 Efecto Fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de electrones por un material cuando se hace incidir sobre él radiación electromagnética o bien, un flujo de fotones. El efecto fotoeléctrico fue descubierto y descrito por Heinrich Hertz en 1887, al observar que el arco que salta entre dos electrodos conectados a alta tensión alcanza distancias mayores cuando se ilumina con luz ultravioleta que cuando se deja en la oscuridad.

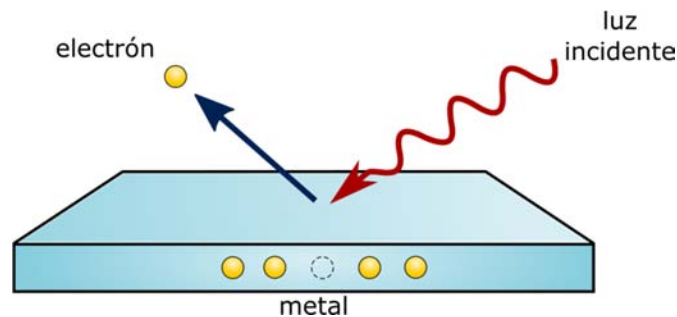


Figura 20. Efecto Fotoeléctrico

La descripción teórica del fenómeno se atribuye a Albert Einstein, quien publicó en 1905 el artículo “Heurística de la generación y conversión de la luz”, basando su formulación de la fotoelectricidad en una extensión del trabajo sobre los cuantos de Max Planck [12]. Los fotones de luz tienen una energía característica determinada por la longitud de onda del mismo dada por la ecuación 2.20:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (2.20)$$

Dónde:

- $h$  es la constante de Planck
- $\lambda$  es la longitud de onda
- $c$  es la velocidad de la luz
- $\nu$  es la frecuencia de onda

Si un electrón absorbe energía de un fotón y este posee mayor energía que el valor de la función de trabajo  $\Phi$  del material, entonces puede ser extraído del material. Si la energía del fotón es demasiado pequeña, el electrón es incapaz de escapar de la superficie del material. Los cambios en la intensidad de la luz no cambian la energía de sus fotones, tan sólo su número y por lo tanto la energía de los electrones emitidos no depende de la intensidad de la luz incidente. Si el fotón es absorbido, parte de la energía se utiliza para liberarlo del átomo y el resto contribuye a dotar de energía cinética a la partícula libre. En principio, todos los electrones son susceptibles de ser emitidos por efecto fotoeléctrico. Sin embargo, los electrones más externos son los que necesitan menos de energía para salir.

A temperatura ambiente, los electrones más energéticos se encuentran cerca del nivel de Fermi (salvo en los semiconductores intrínsecos en los cuales no hay electrones cerca del nivel de Fermi). La frecuencia mínima necesaria, de radiación incidente, para sacar un electrón del metal, recibe el nombre de *frecuencia umbral*  $f_0$  y se relaciona con la función de trabajo de acuerdo a la ecuación 2.21. El valor de esa energía es muy variable y depende del material, estado cristalino y, sobre todo, de las últimas capas atómicas que recubren la superficie del material. Los metales alcalinos (sodio, calcio, cesio, etc.), presentan las funciones de trabajo más bajas.

$$\Phi = hf_0 \quad (2.21)$$

#### 2.4.2 Celdas Solares Fotovoltaicas

Como ya se había comentado, existen diferentes dispositivos que aprovechan los diferentes fenómenos físicos anteriormente descritos para una aplicación en concreto. En el caso de las celdas solares fotovoltaicas, son dispositivos optoelectrónicos que son capaces de absorber la radiación solar incidente (flujo de fotones) y convertirla en una corriente eléctrica (flujo de electrones), por lo que al obtener esta corriente eléctrica es posible aprovecharla para llevar a cabo trabajo. La estructura de una celda solar comercial como las de Silicio se puede apreciar en la Figura 21.



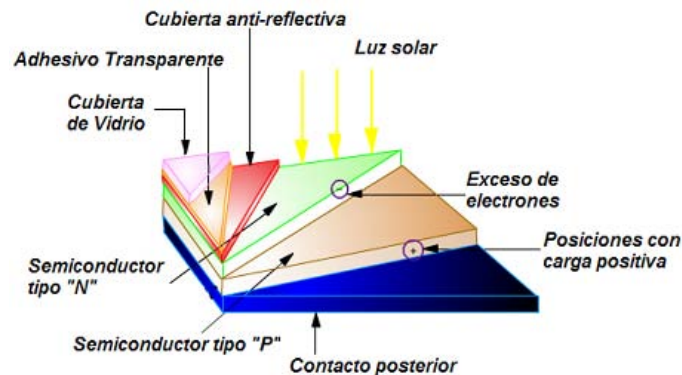


Figura 21. Estructura celda solar comercial

Una variedad de materiales y procesos potencialmente puede satisfacer los requisitos para la conversión de energía fotovoltaica, pero en la práctica casi toda la conversión de energía fotovoltaica utiliza materiales semiconductores en forma de una unión pn debido a su mayor eficiencia de conversión luz- electricidad.

### 2.4.3 Funcionamiento y Parámetros de una celda solar

Para que una celda solar pueda producir un flujo de corriente *generada por la luz*, deben ocurrir dos procesos. El primero es la absorción de fotones incidentes para crear *pares electrón-hueco*. Los pares electrón-hueco son generados en la celda, siempre y cuando el fotón incidente posea una energía  $h\nu$  mayor que la del ancho de banda prohibida  $E_G$  del material. Sin embargo estos serán meta-estables y sólo existirán, en promedio, para un período de tiempo igual a la vida útil de los portadores minoritarios antes de que se recombinen. Si esto ocurre, entonces el par electrón-hueco generado se pierde y se vuelve imposible obtener corriente eléctrica dispositivo.

Un segundo proceso, la recolección de estos portadores, impide que ocurra la recombinación mediante el uso de la unión pn, que, a través del campo eléctrico generado por los iones cargados inmóviles, separa espacialmente el electrón y el

hueco. Cuando los portadores minoritarios generados por la luz llegan a la unión pn, cruzan la región de agotamiento a través del campo eléctrico alcanzando la otra zona de la unión, donde se convierte en portador mayoritario. Cuando el emisor y la base de la celda solar están conectados entre sí, los portadores generados por luz fluirán a través del circuito externo.

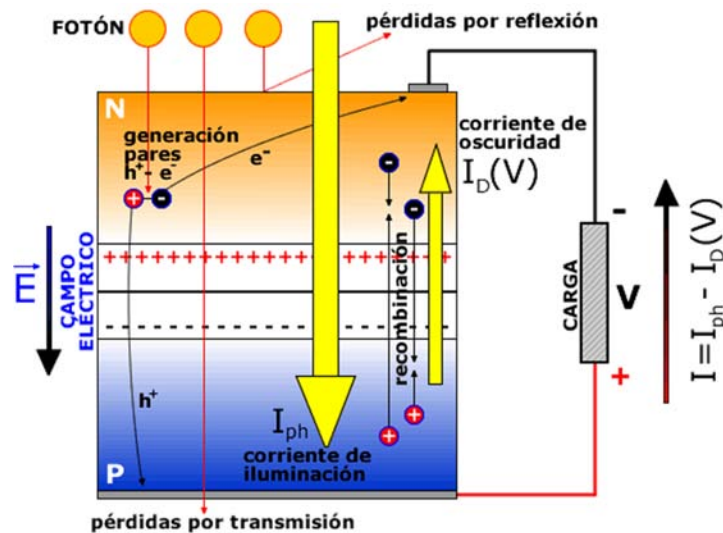


Figura 22. Procesos en una celda solar

Esta corriente de iluminación, denominada fotocorriente  $I_{ph}$ , es aprovechable por un circuito externo. Sin embargo, la presencia de tensión en los terminales de la unión (por ejemplo, la diferencia de potencial en una resistencia alimentada por el dispositivo) reduce la barrera de potencial de la unión, y consecuentemente favorece los procesos de recombinación que, como fue descrito anteriormente, constituyen la corriente del diodo, que ahora denominaremos corriente de oscuridad  $I_D$ . Estas dos corrientes coexisten en sentido contrapuesto. La corriente total en el dispositivo se expresa mediante la ecuación 2.22

$$I = I_{ph} - I_D \cdot \left[ e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] \quad (2.22)$$

Circuito equivalente de una celda solar

Para analizar el comportamiento de una célula en un circuito es conveniente emplear modelos equivalentes alternativos a la ecuación 2.22. La corriente fotogenerada puede ser modelada con un generador de corriente mientras que la corriente de oscuridad puede ser representada con un diodo tal y como se hace en la Figura 23. En ella se incluyen una resistencia en serie  $R_s$ , que proviene de la resistencia del paso de los portadores a través de las diferentes capas de la celda, desde la unión pn hasta los contactos metálicos. Cuando ésta es muy alta reduce el factor de llenado  $FF$  de la celda, el cual será explicado más adelante. Además, también incluye una resistencia en paralelo  $R_p$ , la cual se debe a defectos o diseño en las celdas solares que provocan fugas de corriente, posibles cortocircuitos o finalmente favorecer la recombinación. Cuando ésta es muy baja provee caminos alternativos al flujo de corriente, por lo que la corriente generada será mucho menor y también reducirá el voltaje de salida de la celda.

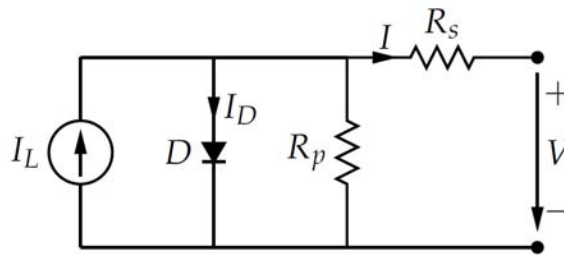


Figura 23. Circuito equivalente de una celda solar.

Con las incorporaciones antes mencionadas podemos obtener un modelo real más completo de la ecuación 2.22:

$$I = I_{ph} - I_D \left\{ e^{\left[ \frac{q(V+IR_S)}{nkT} \right]} - 1 \right\} - \frac{V+IR_S}{R_P} \quad (2.23)$$

Como describe la ecuación 2.23, la corriente de una celda solar es un balance entre la fotocorriente y la corriente de oscuridad que, a su vez, depende de la tensión aplicada en los terminales del dispositivo. Cuando la tensión aplicada es nula (la celda está cortocircuitada) la corriente se debe exclusivamente a la

fotocorriente. Conforme la tensión aumenta, el valor de la corriente permanece casi constante hasta las cercanías del valor de tensión en el que la unión pn comienza a conducir (A partir de este punto, la corriente disminuye abruptamente hasta alcanzar un valor nulo (celda en circuito abierto) en el punto donde la fotocorriente y la corriente de oscuridad quedan compensadas, como se puede ver en la Figura 24.

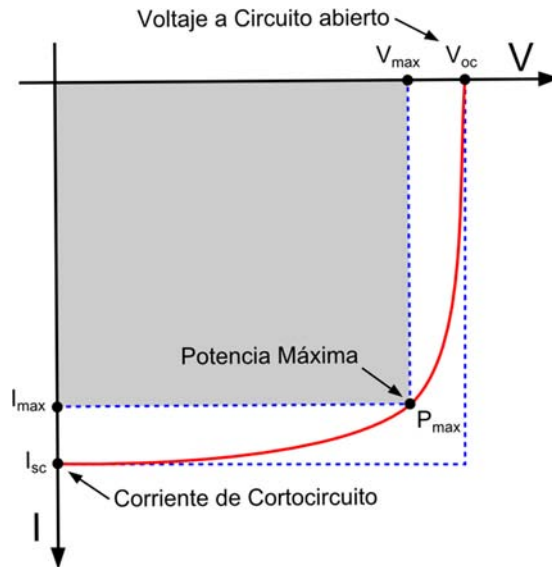


Figura 24. Curva corriente-voltaje de una celda solar.

Los dos puntos extremos de cortocircuito y circuito abierto quedan definidos con dos parámetros, la corriente de cortocircuito,  $I_{sc}$ , y la tensión de circuito abierto,  $V_{oc}$ . La corriente de cortocircuito es fácilmente calculable a partir de la ecuación 2.23 sin más que imponer  $V = 0$ :

$$I_{sc} = I(V = 0) = I_{ph} \quad (2.24)$$

Mientras que la tensión de circuito abierto se deduce con la condición  $I = 0$ :

$$V_{oc} = V(I = 0) = n \cdot \frac{kT}{q} \cdot \ln \left( \frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.25)$$

### Punto de máxima potencia

Una celda solar puede operar en un amplio rango de voltajes e intensidades de corriente. Esto puede lograrse variando la resistencia de la carga, en el circuito eléctrico, por una parte, y por la otra variando la impedancia de la celda desde el valor cero (valor de cortocircuito) a valores muy altos (circuito abierto) y se puede determinar el punto de potencia máxima teórica  $P_{max}$ , es decir, el punto que maximiza el producto *Corriente-Voltaje* o lo que es lo mismo, la carga para la cual la celda puede entregar la máxima potencia eléctrica para un determinado nivel de radiación. Todos estos valores están definidos gráficamente en la Figura 24.

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (2.26)$$

### Factor de llenado (FF)

El área encerrada por el rectángulo definido por el producto de la ecuación 2.26 es, como se puede apreciar en la Figura 24, inferior a la representada por el producto  $I_{sc} V_{oc}$ . La relación entre estas dos superficies se cuantifica con el factor de llenado:

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.27)$$

El factor de forma es tanto más cercano a la unidad cuánto más acentuado sea el codo localizado en el punto de máxima potencia. Conociendo los valores de  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  es posible calcular la potencia en el punto de máxima potencia, dado por:

$$P_{max} = FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc} \quad (2.26)$$

### Eficiencia

La eficiencia de una celda solar es la relación entre la potencia eléctrica de salida de una celda solar y la potencia incidente de energía en forma de radiación ( $R$ ). Esto se manifiesta como el porcentaje de la energía solar que se convierte en energía eléctrica al estar expuesta al Sol.

$$\eta = \frac{P_{max}}{I_R} \quad (2.27)$$

Por convención, la eficiencia en celdas solares se mide en las condiciones de prueba estándar (STC) a menos que se indique lo contrario. STC especifica una temperatura de 25 °C y una irradiancia de 1,000 W/m<sup>2</sup> con una masa de aire 1.5 (AM 1.5) espectro. Estas condiciones corresponden a un día claro con la luz solar que incide sobre una superficie de 37° inclinado frente con el sol en un ángulo de 41,81 ° por encima del horizonte [13].

## 2.5 Celdas solares basadas en materiales orgánicos

Los semiconductores orgánicos son materiales que poseen características similares a sus contrapartes inorgánicas, descritas en secciones anteriores. Son estudiados desde que se descubriera una alta conductividad de complejos perileno-yodo en 1954 [14]. Estos materiales están basados en carbón y poseen propiedades interesantes como flexibilidad, ligereza y procesos de fabricación relativamente simples. Los átomos dentro de una molécula orgánica están unidos por enlaces  $\pi$  conjugados, mientras que las moléculas se encuentran unidas unas a otras por interacciones van de Waal débiles. De manera similar a las bandas de energía descritas en la sección 2.2.2, la banda de valencia está ocupada por electrones y la banda de conducción se encuentra libre. El orbital molecular más alto ocupado HOMO y el orbital molecular más bajo desocupado LUMO (ambos por sus siglas en inglés) son equivalentes a la banda de valencia y conducción respectivamente. El HOMO y LUMO de los semiconductores orgánicos representa la hibridación entre los enlaces y anti-enlaces de electrones  $\pi$  conjugados [15].

El HOMO y LUMO de los semiconductores orgánicos se refiere a las bandas de energía correspondientes a diferentes estados de hibridación de los enlaces- $\pi$ . Cuando un electrón es excitado del HOMO al LUMO, la molécula por sí misma es llevada a un nivel de energía más alto. En semiconductores orgánicos los

portadores de carga se activan térmicamente y saltan las barreras de energía formada por la estructura de polímeros conjugados desordenados, permitiéndoles ser transportados [16]. Debido a este mecanismo de salto, la movilidad electrónica en semiconductores orgánicos es muy baja comparada con su contraparte inorgánica, siendo de alrededor de  $\sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  la movilidad de huecos para pequeñas moléculas orgánicas [17], mientras que para Silicio esta se encuentra en  $0.1 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [18]. Esta representa una de las mayores desventajas para los semiconductores orgánicos y como consecuencia se ha trabajado en diferentes propuestas para superar este inconveniente.

### **2.5.1 Principios de operación de celdas solares orgánicas (OSC)**

#### Generación de excitones

Al absorber un fotón, un electrón en el semiconductor orgánico se excita desde el HOMO a LUMO. Debido a la pequeña constante dieléctrica, al electrón localizado y a las funciones de onda del hueco en semiconductores orgánicos, existe una fuerte atracción de Coulomb entre el par electrón-hueco. El enlace formado por el electrón-hueco resultante se denomina excitón, con una energía de enlace de 0.1 a 1.4 eV [19], distinta a la energía de enlace en los semiconductores inorgánicos de apenas algunos meV. Por lo tanto, es más alta la posibilidad de generar portadores de carga libres después de la absorción de fotones en un semiconductor inorgánico que la disociación de un par electrón-hueco mediante la absorción de energía térmica, ya que los excitones generados se encuentran fuertemente ligados en los semiconductores orgánicos. El coeficiente de absorción en materiales orgánicos es por lo general de  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [20], y con algunos cientos de nanómetros son suficientes para absorber la cantidad de luz necesaria para mostrar un desempeño fotovoltaico adecuado. Uno de los mayores intereses de los materiales orgánicos es el ancho de banda prohibida relativamente grande en estos materiales y el pequeño margen de absorción de fotones en el espectro electromagnético. Para una diferencia entre LUMO-HOMO de 1.1 eV se reporta

una absorción de luz del orden de 77% [21]. En contraste, Poli3-hexiltiofeno (P3HT) tiene un Bandgap de alrededor de 1.9 eV mientras que la mayoría de los materiales orgánicos es de  $\sim 2$  eV. Es evidente que existe una porción de energía desaprovechada por encima de los 700 nm que podría ser aprovechada con materiales de una brecha menor.

### Disociación y difusión de excitones

Con un excitón generado, el siguiente paso es encontrar la manera adecuada de separar el par electrón-hueco para generar cargas libres que finalmente conduzcan a la generación de electricidad. Una solución ingeniosa fue proporcionado por Tang et al., demostró que el uso de dos diferentes materiales orgánicos con niveles de banda correctamente alineadas pueden dar como resultado celdas solares eficientes [22]. La unión entre los dos materiales se denomina la heterounión. A partir de ese descubrimiento, la heterounión se ha convertido en la base de diseño de la OSC. A lograr la disociación del excitón, dos materiales orgánicos con la alineación de la banda como se muestra en la Figura 25 se colocan adyacentes entre sí. La diferencia entre el HOMO de material A y el LUMO del material B tiene que ser inferior a la diferencia de potencial entre el par electrón-hueco unido, es decir, el intervalo de banda de cualquiera de material A o B menos la energía de enlace del excitón. Cuando se genera un excitón, por ejemplo en el material A, migra hacia la heterounión. A medida que la diferencia de potencial entre LUMO B y HOMO A es menor que la energía del excitón, la transferencia de un electrón del excitón al LUMO B es un proceso energéticamente favorable.



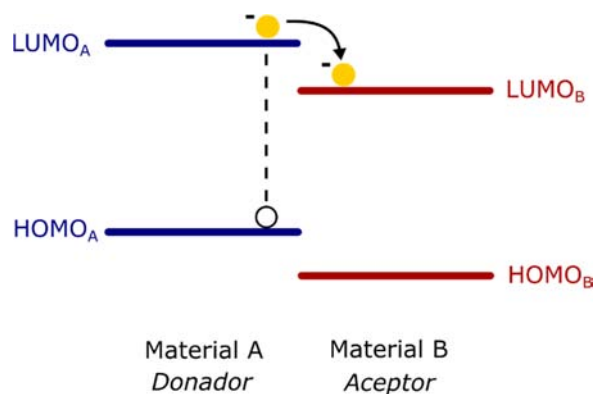


Figura 25. Alineamiento de bandas de materiales para una heterounión.

Por lo tanto un electrón es transferido desde el excitón al HOMO B, mientras que un hueco permanece en el HOMO A. Como resultado de este proceso de transferencia de carga, los materiales A y B se denominan *donante* y *aceptor*, respectivamente. Este proceso compite directamente con la luminiscencia, que implica la recombinación radiativa de excitones, se produce a una escala de tiempo de  $\sim 1$  ns [23]. En contraste, el proceso de transferencia de carga se produce a una escala de tiempo mucho más corto  $\sim 45$  fs [24], lo que permite que la disociación de excitones sea eficiente en la heterounión. Después de la disociación, los pares electrón-hueco forman un par de carga llamado *par germinado*, que son las cargas aun enlazadas que tienen que ser separadas por un campo interno.

La distancia que los excitones pueden difundirse antes de la recombinación se conoce como *longitud de difusión del excitón*. En semiconductores orgánicos por lo general esta distancia es muy pequeña, de unos cuantos nanómetros [17]. Los excitones generados a una distancia de la heterounión mayor que esta longitud se recombinan antes de alcanzar la heterounión, lo que da como resultado una menor eficiencia de disociación de excitones. Por lo tanto, las capas activas deben mantenerse suficientemente delgadas con el fin de garantizar que la separación de fases entre el donante y aceptor se encuentra dentro de la longitud de difusión de excitones. Sin embargo, una capa activa delgada produce una eficiencia de absorción baja. Debido a esto, es importante tener una gran área de interfase para la disociación de excitones y separación de fases adecuada para garantizar una

disociación de excitones eficiente. Para lograr esto, se han propuesto arreglos de capas activas interesantes como la heterounión en bulto y arreglos nanoestructurados [25].

### Transporte de cargas

Los pares generados después de la disociación de excitones tienen que viajar a los electrodos para la recolección dentro de su tiempo de vida. Las principales fuerzas que transportan a los huecos al ánodo y a los electrones al cátodo son las corrientes de deriva y de difusión [26]. La corriente de deriva corresponde al movimiento de cargas a través del gradiente de potencial dentro de la celda solar. Este gradiente de potencial está determinado principalmente por la elección de electrodos en una celda solar. Comúnmente se utilizan ánodos con función de trabajo alta y cátodos con función de trabajo baja. Esta diferencia crea un campo eléctrico interno en la celda solar que determina el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de la celda. Cuando se aplica un potencial externo, el campo eléctrico interno se modifica y la corriente de deriva cambia. Los portadores son desviados por el campo eléctrico interno resultante de la celda solar hacia los electrodos respectivos para la recolección. Otro mecanismo de transporte de portadores es la corriente de difusión, esta representa la difusión de los portadores a lo largo del gradiente de concentración dentro de una celda solar.

La principal limitación en el transporte de portadores es la movilidad en la capa activa. Debido a que las movilidades de electrones y huecos en los materiales orgánicos son comúnmente bajas, la capa activa tiene que mantenerse relativamente delgada para permitir que los portadores alcancen los electrodos antes de su tiempo de vida. La diferencia de movilidad también es un factor crítico en el transporte de cargas, con un factor de diferencia mayor a 10 se da una carga espacial de corriente limitada (SCLC por sus siglas en inglés) [27]. En resumen, SCLC surge cuando un tipo de portador, por ejemplo, electrones, es transportado de manera más eficiente al cátodo. A medida que la velocidad de los

electrones que llegan a la cátodo es mayor que la de los huecos en el ánodo, los electrones puede acumularse en la capa activa cerca de la interfaz cátodo y crea el efecto de carga de espacio, que modifica las características de transporte de carga de la capa activa y crea un límite superior para la corriente de salida de una celda solar. Por lo tanto, para lograr un transporte eficiente de portadores en la capa activa de la celda solar, es necesario un equilibrio entre las movilidades de electrones y huecos.

### Extracción de carga en electrodos

Después de que los portadores de carga son transportados a la interfaz capa activa/electrodo, estos son extraídos a los electrodos. Para lograr una alta eficiencia en extracción de la carga, la barrera de potencial en las interfaces de capa activa/electrodos tienen que ser minimizada. Por lo tanto, se espera que idealmente la función de trabajo del ánodo coincida con el HOMO del donador, mientras que se espera que la función de trabajo del cátodo coincida con el LUMO del aceptor. Cuando esto ocurre, los contactos se conocen como *contactos óhmicos* y el  $V_{oc}$  se correlaciona positivamente con la diferencia entre el LUMO del aceptor y el HOMO del donante [28]. Por otra parte, si las funciones de trabajo del ánodo y el cátodo no están cerca del HOMO del donante o del LUMO del aceptor correspondientemente, no puede formarse el contacto óhmico. En este caso, el comportamiento de extracción de portadores está dado por el modelo de metal-aislante-metal (MIM) [29].

Un método para ajustar de mejor manera la función de trabajo en los electrodos es utilizar diferentes tipos de materiales. Comúnmente, el óxido de indio-estaño (ITO) es usado como un contacto de ánodo por su función de trabajo con valor cercano a 4.7 eV [28] que se acopla de buena manera con el HOMO de P3HT [30]. Los metales con alta función de trabajo, por ejemplo, Au (5,1 eV) pueden ser también utilizado como el contacto de ánodo [31]. En el lado del cátodo, usualmente se utilizan metales de baja función de trabajo, tales como Al (4,2 eV) para que

coincidan con el LUMO de ciertos materiales orgánicos, como el derivado del fullereno [6,6]fenil-C<sub>61</sub>-ácido butírico metil ester (PCBM).

Además de plantear un cambio de material, para lograr la función de trabajo correspondiente, es posible insertar capas intermedias entre los electrodos y la capa activa para alinear mejor la función de trabajo del electrodo y el LUMO de la capa activa o el HOMO. Por ejemplo, una capa muy delgada de LiF, por lo general se evapora sobre la capa activa antes de la fabricación del cátodo para formar un contacto óhmico [32]. Se ha demostrado que materiales procesados por métodos de solución como TiO<sub>2</sub> [33] y ZnO [34] pueden mejorar la eficiencia de recolección de electrones. En el lado del ánodo, los óxidos de metales de transición, tales como MoO<sub>3</sub> o WO<sub>3</sub>, se han utilizado como una capa intermedia para formar contactos óhmicos [34]. Cuando el óxido de metal de transición es utilizado como capa intermedia, se demostró que, incluso metales con baja función de trabajo como Al pueden ser evaporados en la capa superior para formar un ánodo en una estructura invertida [35].

Además de modificar la función de trabajo, aumentando el área de rugosidad o de la interfaz de los electrodos es posible obtener un área más grande para la recolección de carga más eficiente [36]. En la Figura 26 es posible resumir el principio de operación de las celdas solares orgánicas.

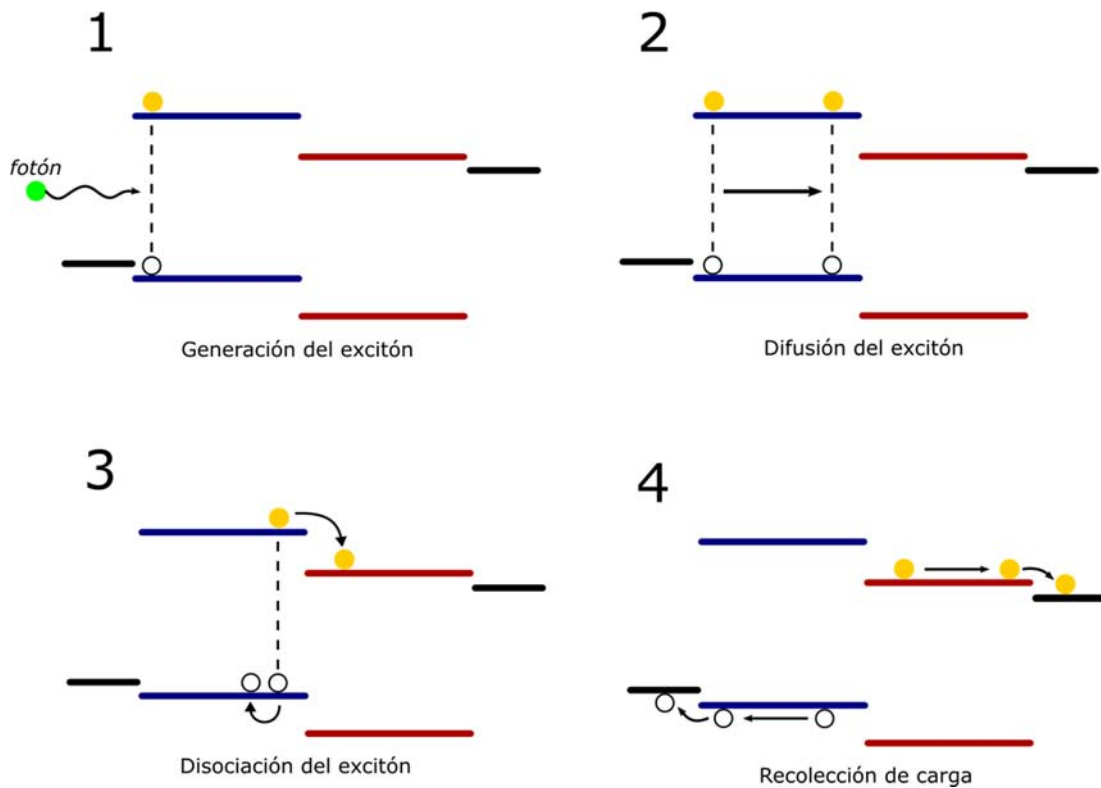


Figura 26. Principio de separación de cargas en una celda solar

Considerando todos los factores globales de estos procesos podemos definir a la eficiencia cuántica externa como el porcentaje de fotones que eventualmente se convierten en portadores de carga recolectados por los electrodos. De manera general existen dos factores que limitan esta eficiencia, el primero es la baja absorción de luz del espectro solar debido al limitado ancho de banda prohibida o al espesor de la capa activa. Por otro lado tenemos la recombinación de excitones debido a varias razones como el *quenching* en los electrodos metálicos y la limitada separación de fase en la capa activa que provoca una pérdida importante en los excitones fotogenerados. Para reducir estas pérdidas se han propuesto distintos arreglos de celdas solares discutidos en la siguiente sección.

## 2.5.2 Arreglos de celdas solares orgánicas

### Celdas solares bicapa

La formación de una heterounión por Tang et al [22] en 1986 se demostró por primera vez en forma de una celda solar bicapa. La estructura de una celda solar de doble capa consiste en un ánodo, una capa de recolección de huecos, una capa activa compuesta por el donador y el aceptor, una capa de recolección de electrones, y el cátodo secuencialmente fabricado. Las capas de recolección de huecos y electrones son utilizadas para modificar la función de trabajo de los electrodos y formar un contacto óhmico. Existe una interfaz única y bien definida entre el donador y el aceptor en la cual los excitones se disocian. Con esta estructura, la celda solar bicapa es la estructura más simple para operar principio básico de funcionamiento de la celda solar.

Un inconveniente importante para esta estructura es la corta longitud de difusión del excitón en materiales orgánicos, lo cual limita el espesor de las capas del donado y aceptor. Si alguna de estas es demasiado gruesa, los excitones se generan lejos de la heterounión y pueden recombinarse antes de alcanzar la heterounión. Además, el donador y las capas aceptoras se limitan a decenas de nanómetros que conducen a una limitada absorción. Para garantizar que se generan excitones cerca de la heterounión, todos estos efectos deben considerarse en el diseño de celdas solares bicapa.

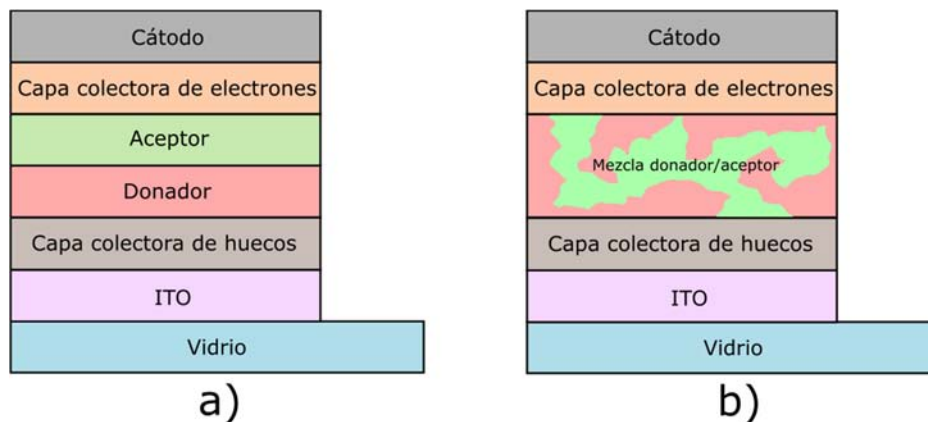


Figura 27. Estructura de celdas solares, a) celda bicapa, b) heterounión en bulto.

### Celdas solares de heterounión en bulto

Uno de los avances clave en el desarrollo de las OSC es el descubrimiento de la heterounión en bulto (BHJ por sus siglas en inglés) a mediados de la década de 1990 [37]. La estructura BHJ se muestra en la Figura 27 b). La unión se forma realizando una mezcla entre el material donador y aceptor en una solución, posteriormente se forma la capa activa por *spin coating* (recubrimiento por giro) de la solución mixta sobre un sustrato. La película resultante es una red a nano escala interpenetrada entre el donador y el aceptor. La separación de fases dentro de la película se estima ente 10 y 20 nm, distancia que se encuentra dentro de la longitud de difusión de excitones para diversos semiconductores orgánicos. En consecuencia, la eficiencia cuántica interna para una celda solar en bulto se acerca a la unidad [38], lo que significa que casi todos los excitones fotogenerados se disocian. Los portadores son transportados a través de sendas o caminos desde la capa activa hacia los respectivos contactos para su recolección.

Debido a que la separación de fases a ocurre a nano escala en BHJ, es posible producir una capa activa más gruesa, comparada con las celdas solares bicapa. Sin embargo el proceso de depósito por *spin coating* es menos controlado que en células solares bicapa, el desempeño de las células solares BHJ es susceptible a diferentes parámetros. La eficiencia depende fuertemente de la morfología de la BHJ y diversos métodos como: tratamiento térmico [39], de tratamiento con solventes [40], y modificación polimérica de grupos funcionales [41] han sido estudiados para optimizar el desempeño de OSC.

Entre los diversos materiales investigados, la heterounión en bulto P3HT:PCBM es la capa activa más usada y estudiada en OSC. Usando estos materiales en mezcla, Schilinsky et al, demostró una corriente de cortocircuito de 8.7 mA/cm<sup>2</sup> [42]. A través del tratamiento térmico de esta BHJ se encontró una mejora en la movilidad de portadores a causa de la cristalización de P3HT en el BHJ [43]. Debido a esto se estudió la regio regularidad de P3HT, lo que condujo a un mejora en el desempeño a causa del buen acoplamiento de cadenas de P3HT [44]. Así mismo se llevaron a cabo estudios de optimización en la relación-masa

P3HT:PCBM [45]. Con el tiempo, fue reportada una eficiencia mayor a 5% por Yang et al, utilizando a través de un tratamiento con solvente que mejoró la morfología de la capa P3HT:PCBM [46]. Debido a la facilidad del proceso de fabricación de este material, P3HT:PCBM OSC se ha convertido en un punto de referencia en células solares orgánicas para la investigación de diversos mecanismos en este tipo de dispositivos.

### **2.5.3 Celdas Solares Híbridas**

Dentro de la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos podemos encontrar celdas solares sensibilizadas con tinte [47] (DSSC por sus siglas en inglés) y celdas solares de heterounión en bulto (BHJ). Dentro de las ventajas de estos dispositivos encontramos su bajo coste de fabricación, una promisoría eficiencia de conversión de energía (PCE) y procesos de fabricación sencillos y escalables a grandes áreas (roll- to-roll e impresión). Las celdas solares BHJ están compuestas principalmente por polímeros conjugados y derivados de fullereno, siendo todos estos, materiales orgánicos. Si nosotros sustituimos los derivados de fullereno por su contraparte inorgánica como CdS [48], CdSe [49], TiO<sub>2</sub> [50], ZnO [51], SnO<sub>2</sub> [52], CuInS<sub>2</sub> [53], etc., estos dispositivos son llamados celdas solares híbridas (HSCs). Estos materiales inorgánicos tienen como ventajas constantes dieléctricas altas, alta afinidad y movilidad electrónica y buena estabilidad térmicas, además de que poseen propiedades optoelectrónicas que pueden ser modificadas al variar tamaños y formas, lo que facilita el diseño de las HSCs para obtener un buen desempeño.

Las celdas solares híbridas se han desarrollado durante años y la percepción de la física que involucra a estos dispositivos ha sido descubierta paulatinamente. Varios nanocristales inorgánicos con diferentes morfologías, tales como nanopartículas, nanobarras, nanoalambres, nanobarras y nanoalambres alineados verticalmente, así como diversos arreglos de nanotubos, se han utilizado junto con polímeros conjugados. Tanto los materiales como las técnicas de fabricación son fundamentales para las HSCs y han sido desarrolladas recientemente por diversos grupos. Por otra parte, si bien es cierto que actualmente existen nuevos polímeros



que han sido desarrollados con capacidades de absorción de luz interesantes y que están siendo probados en celdas solares orgánicas [53, 54], por ahora la mayor parte de las celdas solares híbridas están basadas en poli-tiofeno y poli-(p-fenileno vinileno) y sus derivados como se ven en la Figura 28.

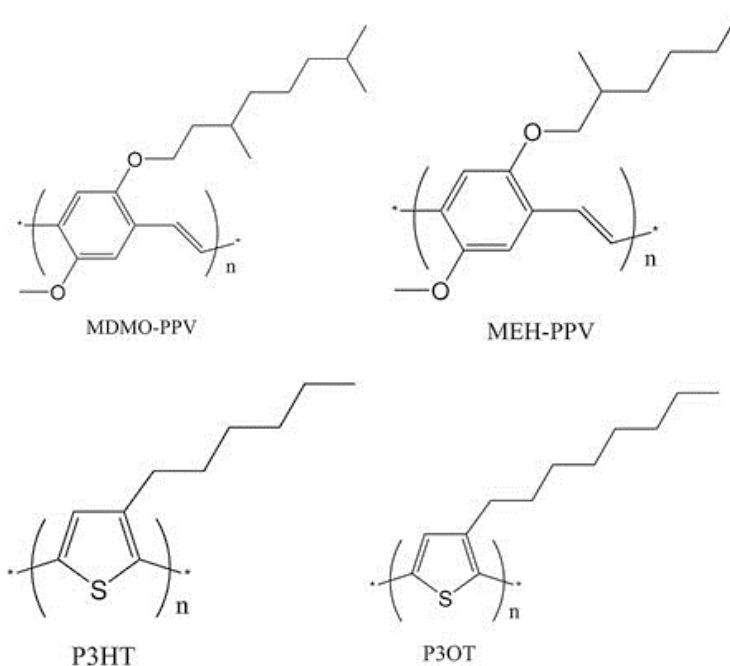


Figura 28. Polímeros conjugados más utilizados en celdas solares híbridas.

### 2.5.4 Ingeniería interfacial en celdas solares

Como se mencionó en la sección 2.5.1 resulta fundamental para el desempeño fotovoltaico de las celdas solares orgánicas e híbridas que exista un buen contacto eléctrico entre la capa orgánica activa y los electrodos. El contacto óhmico ideal en la interfaz de la capa orgánica y el electrodo se da cuando existe una barrera de energía lo más baja posible para lograr una extracción y transporte de carga eficiente, previniendo las pérdidas causadas por recombinación y acumulación de carga en la interfaz. Por lo tanto, la modificación de la interfaz capa orgánica/electrodo es crítica para lograr una alta eficiencia y estabilidad a lo largo del tiempo.

En principio, un material interfacial debe ser capaz de funcionar como una capa extractora y transportadora de carga con la finalidad de reducir al mínimo la altura de la barrera en la interfaz de la capa orgánica y del electrodo, las pérdidas por recombinación y finalmente obtener un valor alto de densidad de corriente en corto circuito ( $J_{sc}$ ). Además, esta capa también debe funcionar como bloqueador de excitones y transportar un solo tipo de portador y bloquear el otro. Así mismo, esta capa interfacial generalmente funciona como capa buffer o barrera física para prevenir: reacciones químicas en la interfaz y la difusión de iones metálicos en la capa orgánica [56]. Recientemente, se ha descubierto que algunos materiales interfaciales también pueden funcionar como separadores ópticos para modular la distribución de la luz incidente en celdas solares BHJ, por lo que esta es dirigida al centro de la capa activa y sus alrededores para garantizar el máximo aprovechamiento de luz y en consecuencia obtener un valor alto de  $J_{sc}$  [57].

#### Modificación Interfacial de ánodos

Mejorar la recolección de huecos desde la capa activa hacia el ánodo resulta fundamental en orden de buscar un óptimo desempeño fotovoltaico de celdas BHJ. En un dispositivo convencional usando ITO como ánodo, el polímero complejo Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfato) (PEDOT:PSS) ha sido el material más utilizado como modificador interfacial para mejorar el contacto entre el ITO y la capa orgánica, así como incrementar la función de trabajo del ITO para lograr un transporte y recolección de cargas efectivo [58]. Sin embargo se sabe a través de estudios [59] que PEDOT:PSS posee una naturaleza ácida que puede llegar a degradar el ITO y tener poca estabilidad química en el electrodo.

Buscando alternativas que puedan sustituir el uso del PEDOT:PSS, deben buscarse materiales que resistan la erosión de disolventes orgánicos. En segundo lugar, se desea una buena transparencia para el modificador interfacial anódico para garantizar la absorción de la luz incidente eficiente en la capa orgánica activa. Por otra parte, se debe tener en cuenta también que las propiedades de superficie del modificador interfacial pueden afectar significativamente a la separación de fases proceso y la morfología de la capa activa BHJ. Se han

propuesto como candidatos óxidos de metales de transición como óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) [60], óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [61] y óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) [62]. Estos óxidos poseen una brecha de energía relativamente alta, lo que garantiza la buena transparencia óptica en la región de la luz visible e infrarrojo cercano del ánodo, y por lo tanto permite que los fotones solares incidentes lleguen a la capa activa orgánica.

A finales de 1990 Tokito et al reportó un incremento significativo en la inyección de huecos usando películas delgadas de óxidos de molibdeno, vanadio y tungsteno como capa intermedias entre el ánodo y el material orgánico en diodos orgánicos emisores de luz (OLED) [63]. Shrotriya et al, informó el uso de  $\text{MoO}_3$  evaporado térmicamente modificador interfacial de ánodos para celdas solares BHJ en reemplazo de PEDOT: PSS [64]. Utilizando una capa de 5 nm de  $\text{MoO}_3$  exhibió un rendimiento ligeramente superior (3,36% PCE) que el dispositivo de referencia con PEDOT:PSS (3,10% PCE). Revelaron también que un espesor optimizado es fundamental para obtener un desempeño óptimo: una capa más fina de  $\text{MoO}_3$  se traduce en un  $V_{oc}$  menor y fuga de corriente debido a un recubrimiento no homogéneo, por el contrario una capa más gruesa de  $\text{MoO}_3$  aumenta la  $R_s$  y a su vez conduce a una  $J_{sc}$  y FF menor. De manera similar Kim et al, observaron una mejora en el desempeño fotovoltaico cuando se insertó una capa buffer de  $\text{MoO}_3$  entre ITO y la capa orgánica activa [65]. Sun et al, informaron resultados alentadores sobre el uso de  $\text{MoO}_3$  evaporado térmicamente como capa buffer de ánodo en celdas con estructura ITO/ $\text{MoO}_3$ /PCDTBT:PC71BM/ $\text{TiO}_x$ /Al. La implementación de  $\text{MoO}_3$  mejoró la absorción de la luz en la capa orgánica activa, y con ello dio lugar a un PCE mayor a 6%. Una mejora adicional en PCE alcanzó 7.2% mediante el uso de un recubrimiento anti reflectante. Además, las celdas solares BHJ incorporando  $\text{MoO}_3$  como modificador interfacial de ánodos han demostrado mucha mejor estabilidad del aire a largo plazo que el de celdas solares fabricadas con PEDOT: PSS. El PCE se mantiene en aproximadamente 50% del valor original después de permanecer en atmósfera de aire durante 720 h, mientras que el PCE de la celda de referencia con PEDOT:PSS cayó a <10% del valor original después de permanecer en aire durante 480 h [66].

Si bien se tenía claro el efecto de mejora de estas celdas a través del uso de óxidos metálicos, no existía un consenso acerca del mecanismo que provocaba este fenómeno. Los primeros estudios presentados de óxidos de metales de transición como  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , y  $\text{WO}_3$  los catalogaron como materiales con conductividad tipo p, con una afinidad electrónica (AE) y energía de ionización (EI) para  $\text{MoO}_3$  del orden de 2.3 y 5.3-5.4 eV, respectivamente [67]. Sin embargo, se ha demostrado de manera inequívoca con mediciones de espectroscopia de fotoemisión directa e inversa que  $\text{MoO}_3$  y otros óxidos metálicos similares son materiales tipo n que exhiben estados electrónicos muy profundos [68]. Espectroscopía de fotoemisión ultravioleta (UPS) y espectroscopía de fotoemisión inversa (IPES) son técnicas ampliamente utilizadas que proporcionan mediciones directas de la densidad electrónica de los estados llenos y vacíos en los materiales, es decir, la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB) respectivamente. Usando una combinación de UPS e IPES, se establecieron los valores de VB y CB así como la alineación de los niveles energéticos en la interfaz entre materiales (orgánicos) y películas de óxidos metálicos [69].

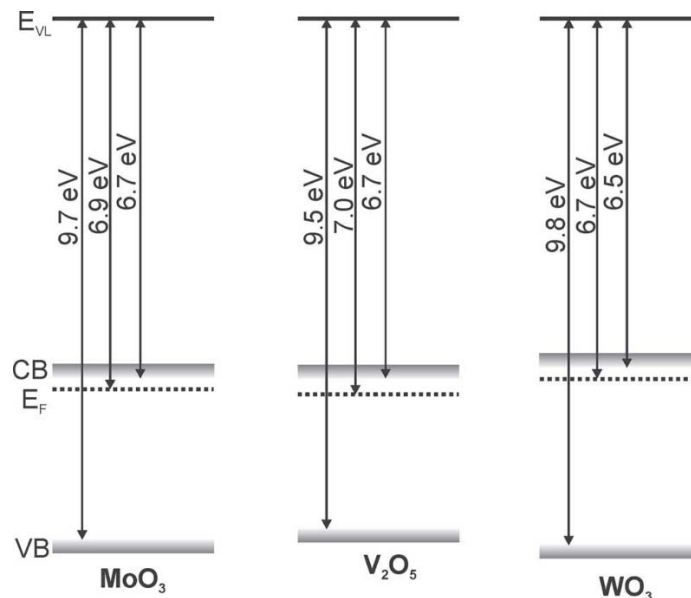


Figura 29. Niveles energéticos de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{WO}_3$ . [8]

La gran energía de ionización de  $\text{MoO}_3$  (9,7 eV) se opone a cualquier transporte de huecos a través de la banda de valencia. Sin embargo, la alineación de energía

entre el mínimo CB de MoO<sub>3</sub> y el HOMO de N,N'-Dicarbazolyl-4,4'-biphenyl (CBP), por ejemplo es muy favorable para la transferencia de electrones entre los dos materiales. Bajo una diferencia de potencial positiva aplicada al electrodo, es posible realizar la inyección de huecos en la película orgánica a través de una transferencia de electrones desde el HOMO del CBP para el CB de MoO<sub>3</sub> (Figura 30). En otras palabras, la interfaz MoO<sub>3</sub>/CBP convierte una corriente de huecos en una corriente de electrones. La barrera de energía en este proceso es la diferencia entre la parte superior del HOMO orgánico y el CB del óxido metálico. Este tipo de unión es a menudo llamada "capa de generación de carga". El proceso inverso, es decir, la extracción de huecos de la película orgánica, también se representa en la Figura 30. Este mecanismo se utiliza en celdas solares en las que una capa de óxido metálico es usada para coleccionar los huecos fotogenerados del donador. Los huecos fotogenerados se recombinan con un electrón en la interfaz entre MoO<sub>3</sub> y la capa orgánica. De acuerdo con este mecanismo, el óxido metálico puede formar la base de una "capa de recombinación de carga" [8].

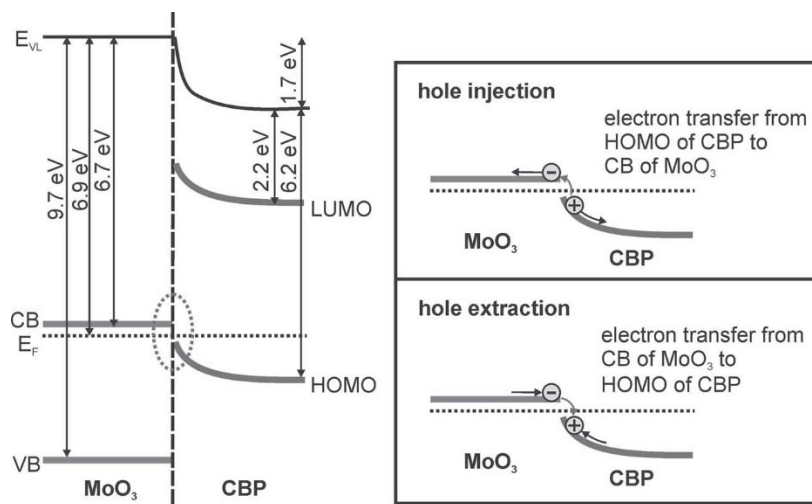


Figura 30. Alineamiento de niveles energéticos, curvatura de bandas en la interfaz MoO<sub>3</sub>/CBP y mecanismos de inyección y extracción de huecos. [8]

## CAPITULO 3

# MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1 Materiales utilizados

#### Oxido de Indio y Estaño (ITO)

Es una solución sólida de óxido de indio y óxido de estaño, en bulto presenta una coloración amarillo-gris, sin embargo su relevancia se presenta en forma de película delgada debido a que presenta una alta transmitancia del espectro visible (~80%) con un ancho de banda prohibida de 4 eV, además de una alta conductividad eléctrica ( $>1 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Dentro de sus ventajas como vidrio conductor transparente se encuentran su alta resistencia a la humedad y la capacidad de ser grabado con alta precisión. En este trabajo fue empleado de sustratos de vidrio de tamaño 50 x 50 x 1.1 mm recubiertos con ITO de resistencia por cuadro de  $R_s = 15 \Omega$ , de la marca Lumtec.

#### Sulfuro de Cadmio (CdS)

Es un compuesto semiconductor inorgánico binario, en polvo presenta una coloración amarillo intensa utilizado como pigmento. Se puede obtener como película delgada a partir de métodos como sputtering, electrodeposición, spray pirolisis, evaporación y depósito por baño químico. Presentan un ancho de banda prohibida de 2.42 eV, alta conductividad y afinidad electrónica, lo que lo convierte en un buen material ventana para su uso en celdas solares. En este trabajo se utilizó este material en dos formas distintas, por un lado se depositó en forma de película delgada a través de depósito por baño químico descrito en la sección 3.3, Por otro lado se utilizaron nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de

precipitación directa elaborado por investigadores del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) descrito a continuación.

#### Procedimiento para síntesis de nanopartículas de CdS (CdS-n) [70]

1. Utilizando dos vasos de precipitados de 100 ml, se preparan dos soluciones a temperatura ambiente, la primera solución llamada Sol. 1 consiste en  $\text{Na}_2\text{S}$  a 0.1M en 50 ml de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). La segunda solución denominada Sol. 2 se forma por 0.1M de Acetato de Cadmio  $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  en 50 ml.
2. Posteriormente estas dos soluciones deben agitarse vigorosamente (~500 rpm) durante una hora. Inmediatamente después se agrega la Sol. 2 en la Sol. 1 (no al revés) y continuar agitando durante 30 min a temperatura ambiente.
3. Al finalizar el tiempo la solución final se traspasa a tubos para centrifugar a 4,200 rpm por 3 min e inmediatamente se retira el metanol de síntesis. Para lavar se agrega a la solución 30 ml de metanol, se lleva a baño ultrasónico por 10 minutos y se centrifuga de nuevo a las condiciones anteriormente mencionadas.
4. Se agregan 30 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y se lleva a baño ultrasónico por 10 min. Después se centrifuga a 4,200 rpm por 5 min y se retira el agua. Si se desean continuos lavados para purificar más la síntesis se repiten el paso 3 y 4 las veces que se consideren necesarias.
5. Finalmente se retira la tapa ya los tubos, se coloca parafilm con orificios y se esperan 3 o 4 días para que el solvente se evapore completamente de las nanopartículas obtenidas.

#### Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)

Utilizado frecuentemente como semiconductor orgánico tipo p, esta molécula está formada por una cadena constituida por monómeros 3-hexiltiofenos (3HT). Posee una diferencia entre el LUMO y HOMO cercana a los dos eV. Su movilidad electrónica es baja comparada con los semiconductores inorgánicos; en película delgada esta depende directamente de la cristalinidad. En este trabajo se utilizó

P3HT regioregular (LT-S909) de Lumtec Corp. Para depositarlo se preparó una solución con una concentración de 20 mg/ml disuelto en 1,2,4-Triclorobenceno (TCB) anhidroso adquirido de Sigma-Aldrich Co. (296104-2L).

#### Pintura de Carbón conductiva (CP)

Se utilizó pintura de carbón conductiva como capa buffer debajo del contacto metálico, debido a que previene la difusión del metal al ser evaporado y que este penetre la celda, provocando fugas masivas de corriente. Se depositó por el método de spray partiendo de una solución de grafito coloidal en isopropanol al 20% sólida (SP1 #65006-AB de SPI Supplies).

#### Oro (Au)

Este fue el contacto metálico utilizado para la extracción de cargas. Se depositó por el método de evaporación térmica y como material de partida se usó alambre de Oro de 2 mm de diámetro (265802-3G) de Sigma-Aldrich, Co.

### **3.2 Depósito de MoO<sub>3</sub>**

El óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>) es un óxido de metal de transición con propiedades de semiconductor inorgánico. Es un material que ha sido utilizado en aplicaciones electrocrómicas y en procesos de catálisis. Una de las áreas promisorias para el uso de este material se encuentra su uso como capa intermedia dentro de dispositivos electrónicos orgánicos con el objetivo de mejorar la transferencia de carga.

Un aspecto importante a considerar es que el uso de películas de MoO<sub>3</sub> como modificadores interfaciales de ánodos depende principalmente de la conductividad tipo n que este material presenta. Originalmente un óxido metálico estequiométrico es considerado un material aislante. Sin embargo cuando en el material se presenta el fenómeno de vacancias de oxígeno, su conductividad cambia. Para el caso de MoO<sub>3</sub>, el promedio de estados de oxidación del catión Mo<sup>+6</sup> disminuye debido al aumento del catión Mo<sup>+5</sup>, lo que provoca que la función del trabajo del material disminuya y por consiguiente se presente la naturaleza tipo n, así como



estados energéticos disponibles dentro de la banda prohibida del material [8], [71]. La función de trabajo final depende del espesor de la película delgada así como del tipo de electrodo que se utilice junto con el modificador interfacial. En particular esta puede ser calculada a través de mediciones de la energía de enlace de los electrones de un material utilizando la técnica de Espectroscopía de fotoemisión.

Las películas ultra delgadas de óxido de molibdeno pueden ser depositadas partiendo de diferentes fuentes de molibdeno como molibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) que ha sido utilizado principalmente en depósitos por métodos de solución química como goteo o spin coating [72], Hexacarbonilo de molibdeno (Mo(CO)<sub>6</sub>) utilizado en depósitos de capa atómica (ALD) [73], o bien directamente Oxido de Molibdeno estequiométrico (MoO<sub>3</sub>) utilizado para hacer depósitos por métodos físicos como sputtering [74] o evaporación térmica [64]. Si bien a través de métodos de solución es posible obtener películas de una manera rápida y fácil, se ha observado que la calidad y la homogeneidad de la superficie depositada no es buena para espesores de películas de pocos nanómetros, la cual a su vez depende de la concentración de las soluciones así como otros compuestos que deben utilizarse como agentes ligantes. Por otra lado, la evaporación térmica es un método de depósito a través del cual el material a depositar se coloca sobre un crisol que eventualmente es calentado a través de una fuente de voltaje induciendo una corriente eléctrica hasta que la temperatura del material permite un cambio de fase hacia el estado gaseoso que provoca que el material se libere y se deposite en forma de película en la superficie del sustrato. Para que el material evaporado pueda llegar hasta el sustrato es necesario que la presión dentro de la cámara sea del orden de 10<sup>-5</sup> Torr. Esto para evitar que el material reaccione con cualquier compuesto presente en la atmosfera y para que el recorrido libre medio de los átomos sea lo suficientemente largo para llegar hasta el sustrato. A través de este método es posible obtener películas delgadas con una buena homogeneidad y alta reproducibilidad, esto beneficia al contacto entre el ánodo y la capa activa orgánica en diferentes celdas solares. En este trabajo se usó como reactivo de partida Oxido de Molibdeno (VI) en polvo sintetizado (267856-100G ACS Reagent de Sigma-Aldrich Co.) para ser evaporado térmicamente.

### 3.3 Metodología de elaboración de celdas solares

Para elaborar las celdas solares con los materiales antes mencionados, se llevaron a cabo los siguientes pasos:

#### 1. Grabado de Sustrato

Los sustratos utilizados se cortaron en un tamaño promedio de 25 mm x 25 mm. Con el fin de evitar que en la caracterización de celdas solares se presenten contribuciones en los contactos en zonas que no se considera aporten cargas, se lleva a cabo un grabado del sustrato, o sea, remover el ITO no deseado, con el patrón mostrado en la Figura 31, en donde hay zonas con ITO (color morado) y zona sin ITO (puro vidrio, color azul claro)

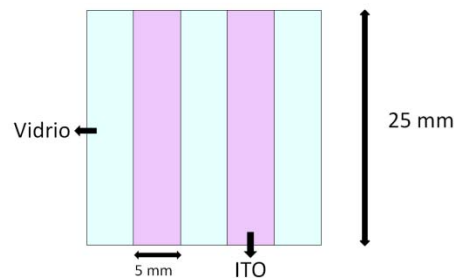


Figura 31. Grabado de ITO

Para grabar el patrón deseado se coloca cinta adhesiva en las zonas del vidrio conductor que se desea conservar el ITO. Después se aplica encima de la zona del vidrio conductor no protegida una capa de zinc purificado en polvo y encima de esta se gotea Ácido Clorhídrico (HCl) en una solución 2M, y esa mezcla forma una pasta. Se espera durante 2 minutos, y al término de este periodo de tiempo, se frota la pasta formada con un cepillo para retirar el residuo formado, de manera que la zona sin ITO se limpió con agua desionizada, quedando únicamente el vidrio Corning. Cabe aclarar que es una metodología general utilizada en diversos laboratorios con diversas variaciones dependiendo del lugar, sin embargo el patrón diseñado si es propio del grupo.

## 2. Lavado del sustrato conductor transparente (ITO)

El lavado de sustratos consiste en lavar y enjuagar el óxido conductor transparente (TCO) a través de diferentes líquidos con el fin de eliminar cualquier rastro de polvo, grasa o cualquier otro residuo. Debe hacerse en el siguiente orden:

- Se enjuagan los sustratos con agua del grifo, después cada uno se talla con detergente de pH neutro y en un vaso de precipitado se agita por ultrasonido durante 2 minutos. Posteriormente se enjuagan con agua destilada.
- Después uno por uno los sustratos se llevan a un vaso con acetona y se agita por ultrasonido durante 2 minutos. Se repite el proceso anterior utilizando un vaso de precipitado con isopropanol durante 2 min en ultrasonido.
- Finalmente los sustratos secan utilizando una pistola de aire y se almacenan en cajas de Petri plásticas.

## 3. Depósito de CdS por baño químico

Para este depósito se prepara un vaso de precipitado de 50 ml con la siguiente receta:

- |                                   |    |          |
|-----------------------------------|----|----------|
| • Nitrato de Cadmio               | 1M | 1.25 ml  |
| • Citrato de Sodio                | 1M | 7.50 ml  |
| • Hidróxido de Amonio concentrado |    | 2.00 ml  |
| • Tiourea                         | 1M | 2.5 ml   |
| • Agua Destilada                  |    | 37.75 ml |

Las soluciones deben agregarse una por una en el orden mencionado, agitando vigorosamente y posteriormente llevarla a ultrasonido durante 1 min. Finalmente la solución se coloca dentro de un recirculador a 60°C durante 2 horas si se utiliza

como una película selladora (espesor de 50 nm calculado con un perfilómetro) o 3 horas si se utilizara como capa activa (espesor de 100 nm). Transcurrido el tiempo considerado se retiran las películas del recirculador, se enjuagan con agua destilada[75]. Debido a que durante el proceso se depositan ambos lados del vidrio, se limpia la parte posterior y los bordes inferior y superior de la película utilizando HCl 1M con un hisopo limpio, de tal manera que el vidrio se observe como la Figura 32:

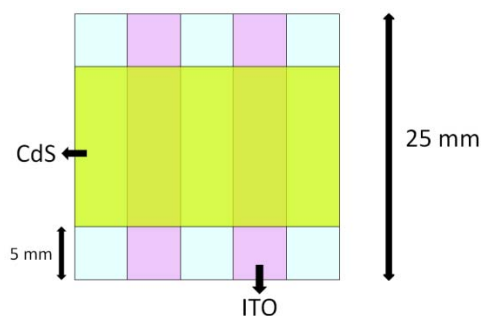


Figura 32. Depósito CdS

Antes de depositar la siguiente capa dentro de la celda esta capa debe tratarse en parrilla a 110°C durante 10 min para garantizar que toda el agua que aun pudiera contener se evapore completamente.

#### 4. Depósito de nanopartículas CdS-n por spin coating

Utilizando nanopartículas sintetizadas por el método descrito en la sección 3.1.2, se prepara una solución de 24 mg/ml con Dimetilsulfóxido (DMSO). Se coloca la celda dentro del equipo de spin coating y utilizando una pipeta de 2 ml se depositan 10 gotas en ella. Posteriormente se comienza a girar la muestra a 1,000 rpm durante 18 segundos y cuando esto termina se deja secar 10 min en atmosfera de Nitrógeno (N<sub>2</sub>) y 10 min en Aire. Después se coloca la muestra en una parrilla a 140°C por 5 min para evaporar restos del solvente en la superficie. Se repite este proceso 2 veces más para obtener 3 capas de nanopartículas. Se procede a limpiar los bordes inferior y superior de la celda al igual que en la anterior capa para dejar limpia esa zona de ITO. Después de esto obtiene una bicapa rugosa de CdS con la apariencia de la Figura 33. Tanto el procedimiento de

síntesis como el depósito de nanopartículas se encuentran reportado en la literatura[70]

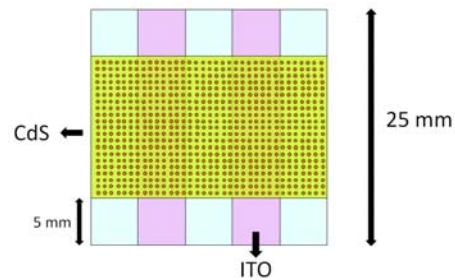


Figura 33. Depósito de nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS-n)

### 5. Depósito de P3HT por spin coating

Para este depósito debe realizarse con 24 horas de anterioridad una solución de P3HT con TCB con una concentración de 20 mg/ml, y colocarse en agitación magnética para garantizar una buena disolución del polímero. Cuando la solución se encuentra lista para depositar, se coloca el sustrato dentro del equipo de spin coating. Posteriormente se gotea en la película 0.25 ml de la solución P3HT-TCB e inmediatamente después se enciende el equipo con una rotación de 600 rpm durante 8 min. Se deja secar la película 10 min en atmosfera de N<sub>2</sub> y después otros 10 min en aire. Cuando seca completamente se aplica un tratamiento de 170°C por 10 min para que la energía térmica permita un mejor acomodo de las cadenas poliméricas dentro de la película y mejorar su conductividad y cristalinidad. De igual forma este procedimiento se encuentra reportado en la literatura[76]. Finalmente con TCB se limpian los bordes superior e inferior del sustrato para dejar limpia la zona del ITO y debe verse como la Figura 34.

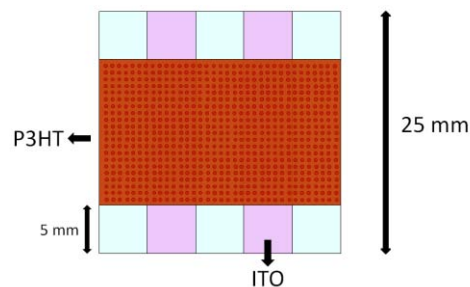


Figura 34. Depósito P3HT

## 6. Depósito de MoO<sub>3</sub> por evaporación térmica

Inicialmente se debe colocar cinta de sublimación en los extremos superior e inferior de las muestras para evitar que se deposite material en esta zona de ITO. El proceso de depósito se realiza colocando diversos sustratos en la charola superior mientras que el polvo se coloca en una chalupa el parte inferior del equipo. La distancia entre material y sustratos es de 12 cm. Se lleva la cámara de evaporación a alto vacío del orden de  $2.5 \times 10^{-5}$  bar, esto puede tardar alrededor de 2 horas. Cuando el equipo alcanza esta presión se activa la rotación de muestras y se aumenta la potencia del equipo paulatinamente hasta que comienza a observarse el desprendimiento de polvo de la chalupa (esto ocurre en valores de 6.5-6.7). Cuando esto ocurre se deja al equipo evaporar durante 20 min hasta que el material por completo se haya terminado de la chalupa. Finalmente se ventea la cámara del equipo hasta que alcance la presión atmosférica, se retiran las muestras y se desprenden las cintas previamente colocadas, de tal forma que después de este depósito los sustratos presentan la apariencia de la Figura 35. En particular al mayor parte de la literatura reporta este proceso a alto vacío del orden de  $10^{-5}$  bar, sin dar más indicaciones, la metodología se estableció con base a las características del evaporador.

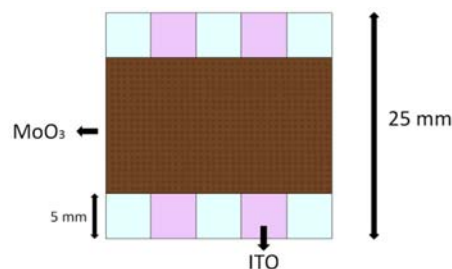


Figura 35. Depósito de MoO<sub>3</sub>

Para su análisis las películas fueron depositadas con diferentes espesores a partir de diferentes masas iniciales (1.25 mg, 2.5 mg, 5 mg, 7.5 mg) y a su vez, dado un espesor óptimo considerando el desempeño de celdas solares. Se verificó la cristalinidad y conductividad eléctrica de películas horneándolas a temperaturas de (100°C, 200°C, 300°C, 400°C y 500°C) temperaturas utilizando una mufla con atmosfera de Aire.



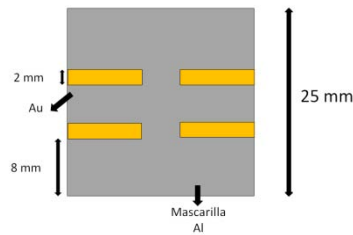


Figura 37. Mascarilla de Al y depósito de Au

Por lo que cuando retiramos la mascarilla de las celdas podemos observar que el área activa de la celda solar, que representa la intersección entre las barras de ITO grabadas y el depósito de Au mide 2 mm x 5 mm, es decir, un área de contacto de 0.1 cm<sup>2</sup>. Por lo tanto se considera que cada sustrato posee 4 contactos o “celdas” para evaluar el desempeño. De esta manera tenemos el aspecto final de celda solar (Figura 38) que ya puede ser caracterizada.

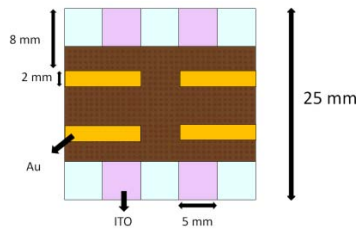


Figura 38. Celda Terminada.



## CAPITULO 4

# CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICA, ÓPTICA Y ELÉCTRICA

### 4.1 Caracterización Estructural

#### 4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico.

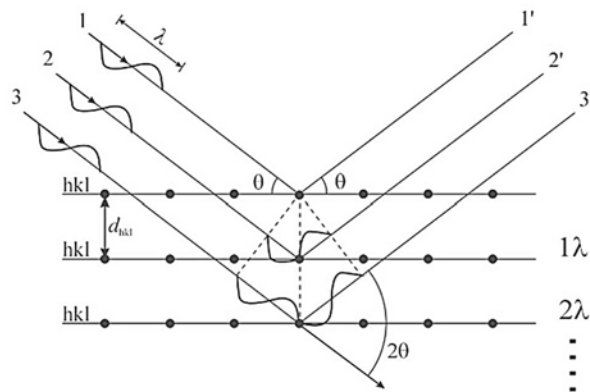


Figura 39. Interferencia constructiva haz de luz-red cristalina

El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Cuando esta se observa, a un ángulo  $2\theta$ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg (ecuación 4.1).

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (4.1)$$

Dónde:

- $n$  es un numero entero (orden de difracción).
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Para calcular el tamaño promedio de cristales es posible utilizar la ecuación de Scherrer (ecuación 4.2)

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.2)$$

Dónde:

- $d$  es el tamaño promedio de cristal.
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.
- $k$  es el factor de forma del pico de difracción.
- $\theta$  es el ángulo correspondiente al pico de difracción.
- $B$  es  $(FWHM^2_{\text{medido}} - FWHM^2_{\text{instrumental}})^{1/2}$
- $FWHM$  correspondiente al pico de difracción que es  $\theta_2 - \theta_1$  (radianes)

En particular este tamaño se determina para un pico de difracción del cual se toma el valor del ancho a la mitad del pico (FWHM)

#### 4.1.2 Análisis Estructural de Películas de MoO<sub>3</sub>

Se utilizó un difractómetro Rigaku DMAX 2200 para determinar la estructura cristalina y el tamaño promedio de cristales de las películas de MoO<sub>3</sub>. La radiación empleada por el equipo fue Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Las películas fueron medidas por el método de haz rasante utilizando un ángulo de incidencia de 0.5° con la finalidad de evitar la posible radiación producida por el sustrato debido a que se trataron de películas ultra delgadas.

Tabla 3. Películas de MoO<sub>3</sub> estudiadas con tratamientos térmicos de 1 hora a diferente temperatura.

Película MoO <sub>3</sub>	Temperatura de tratamiento térmico
MoO <sub>3</sub> -1	100°C
MoO <sub>3</sub> -2	200°C
MoO <sub>3</sub> -3	300°C
MoO <sub>3</sub> -4	400°C
MoO <sub>3</sub> -5	500°C

En la Figura 40 se muestra el patrón de XRD de las películas de MoO<sub>3</sub> sobre sustratos de vidrio Corning con ángulos de incidencia de 0.5°. Las líneas verticales corresponden a diferentes tarjetas PDF (Power Diffraction File).

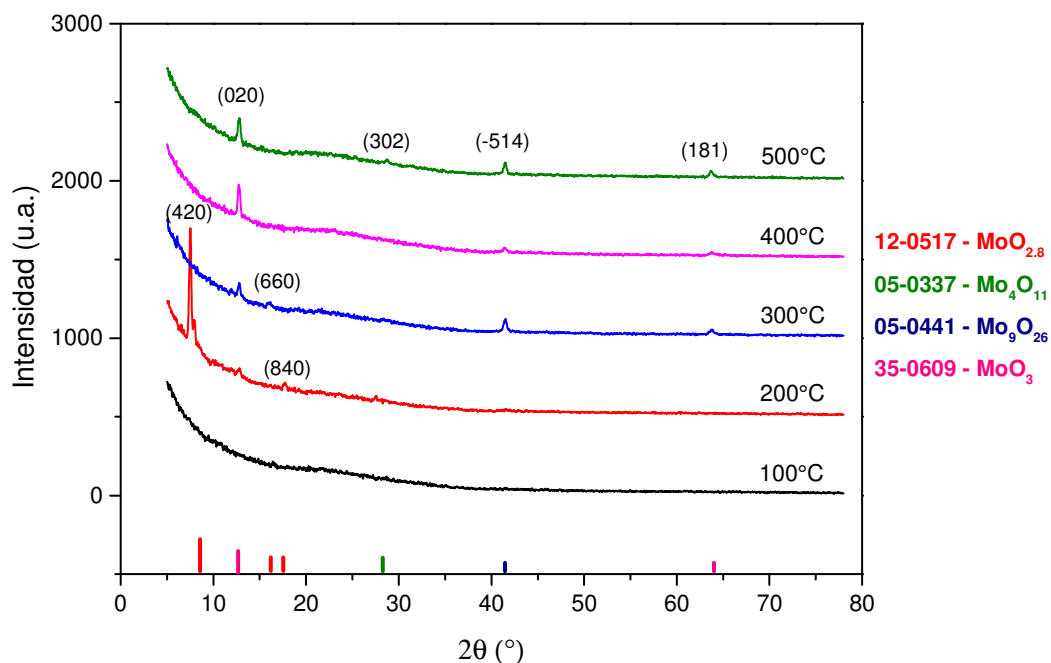


Figura 40. Patrón de difracción de rayos X de las películas de MoO<sub>3</sub> horneadas a diferente temperatura.

En el grupo de películas podemos observar mayor cristalinidad a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico. Sin embargo, las películas no presentaron crecimiento en torno a una sola fase cristalina, sino 4 fases distintas fases cristalinas del material; se encontraron la fase estequiometría  $\text{MoO}_3$ , pero también las fases  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{MoO}_{2.8}$  y  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ . Todas estas fases mencionadas se caracterizan por presentar deficiencias de oxígeno, un fenómeno común para el depósito por evaporación térmica. En particular la fase  $\text{MoO}_{2.8}$  se caracteriza por ser meta estable y tiende a descomponerse bajo un calentamiento prolongado. El resto de fases son estables. Esto nos permite definir que las películas depositadas son amorfas y policristalinas a excepción que se apliquen tratamientos a altas temperaturas. De igual manera se determinó el tamaño promedio de cristales, como se puede observar en la Tabla 4.

Tabla 4. Tamaño promedio de cristales de películas de  $\text{MoO}_3$ , determinado por difractómetro de rayos X

Película	Temperatura de tratamiento térmico	Tamaño promedio de cristal (nm)
$\text{MoO}_3$ -1	100°C	-
$\text{MoO}_3$ -2	200°C	23.9
$\text{MoO}_3$ -3	300°C	26.7
$\text{MoO}_3$ -4	400°C	31.9
$\text{MoO}_3$ -5	500°C	26.8

Como se puede apreciar, a excepción de la película tratada a 100°C que se presenta como amorfa, el resto de las películas tienen un tamaño de cristal del orden de nanómetros, y se observa una tendencia de aumento del tamaño de cristal conforme aumenta la temperatura. Debido al tipo de función que presenta este material en las celdas solares, resulta interesante ver si el aumento en la cristalinidad del material pueda traducirse en el aumento de la conductividad eléctrica, y por consiguiente en una mejora en la transferencia de huecos hacia el ánodo.

## 4.2 Caracterización Morfológica

### 4.2.1 Microscopía Óptica

El Microscopio óptico es una herramienta que permite la observación de muestras pequeñas a simple vista utilizando luz visible (fotones) a través de un arreglo de lentes que permite la amplificación de una imagen a una escala mucho mayor a su tamaño original.

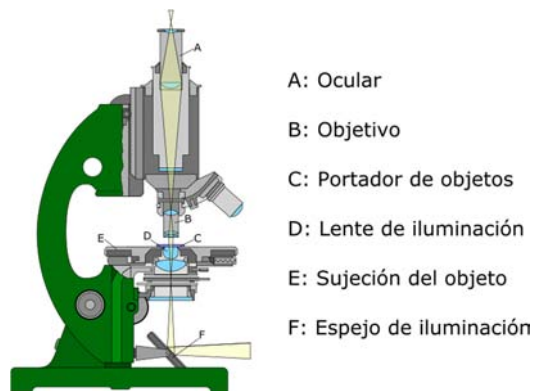


Figura 41. Microscopio Óptico

El poder de resolución del ojo humano es de 0.2 mm, es decir que para ver dos objetos separados estos deben estar como mínimo a esa distancia. Teóricamente la máxima resolución que se puede alcanzar un microscopio óptico es de 0.2  $\mu\text{m}$  dada por una luz con longitud de onda de 540 nm. El ocular aumenta la imagen producida por el objetivo, pero no puede aumentar la resolución. Las partes que lo componen se encuentran especificadas en la Figura 41. Este tipo de microfotografías permiten observar a una escala pequeña la morfología que se presenta en las películas delgadas sin utilizar un equipo de mayor costo o uso complicado.

### 4.2.2 Morfología óptica de películas de $\text{MoO}_3$

Para la obtención de imágenes se utilizó un microscopio óptico OLYMPUS modelo BX51-P. Las muestras fueron analizadas a escala 10x, 20x y 40x en la modalidad de reflectancia, debido a que las películas presentaron una transmitancia alta (~70%). Todas las películas tienen un espesor de 5-7 nm. Las muestras analizadas variaron en la temperatura de tratamiento térmico (100°C-500°C). A un

aumento de 40x es claro apreciar el efecto que existe en las películas tal y como se observa en la Figura 42:

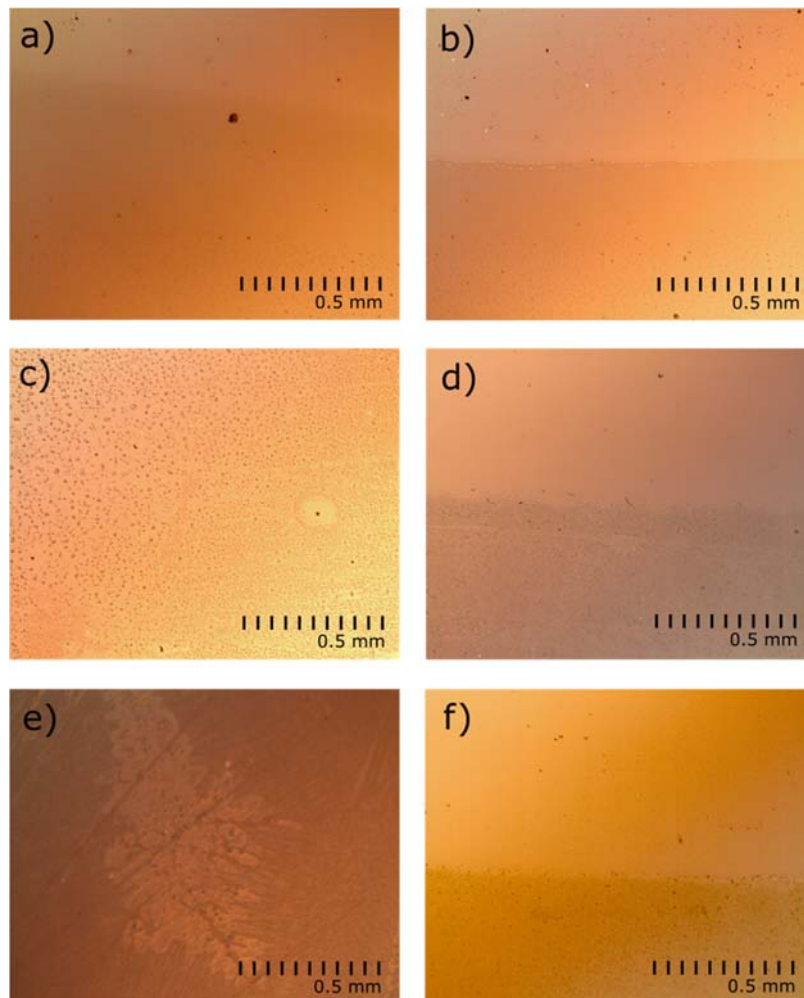


Figura 42. Imágenes ópticas de las películas de MoO<sub>3</sub> a 20x con diferentes tratamientos térmicos: a) sin tratamiento, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400°C, f) 500°C. (La película depositada presenta el tono blanquecino).

Las imágenes anteriores nos muestran que a medida que la temperatura de tratamiento térmico aumenta, la película comienza a sufrir diferentes cambios con respecto a la morfología. La muestra sin horneado presenta una buena homogeneidad. Cuando ésta es calentada a 100°C se ve como la película con mayor nitidez y mejora la compactación de la misma. Sin embargo, a partir de 200°C en las películas comienzan a generarse diferentes fracturas y comienzan a formarse zonas de aglomeración de partículas, rodeadas por zonas vacías, así mismo la apariencia de las películas deja de ser homogénea. Esto puede definirse

como un fenómeno de aglomeración continuo, benéfico a temperaturas bajas, pero perjudicial a mayores de 200°C.

A partir del análisis de conductividad de la sección 4.6 se determinó que las temperaturas óptimas para tratamiento térmico de estas películas se sitúa en 100°C y 150°C por lo que en la Figura 43 se ve la comparación entre ambas temperaturas, además de la comparación entre dos métodos distintos de calentamiento, mufla y parrilla eléctrica:

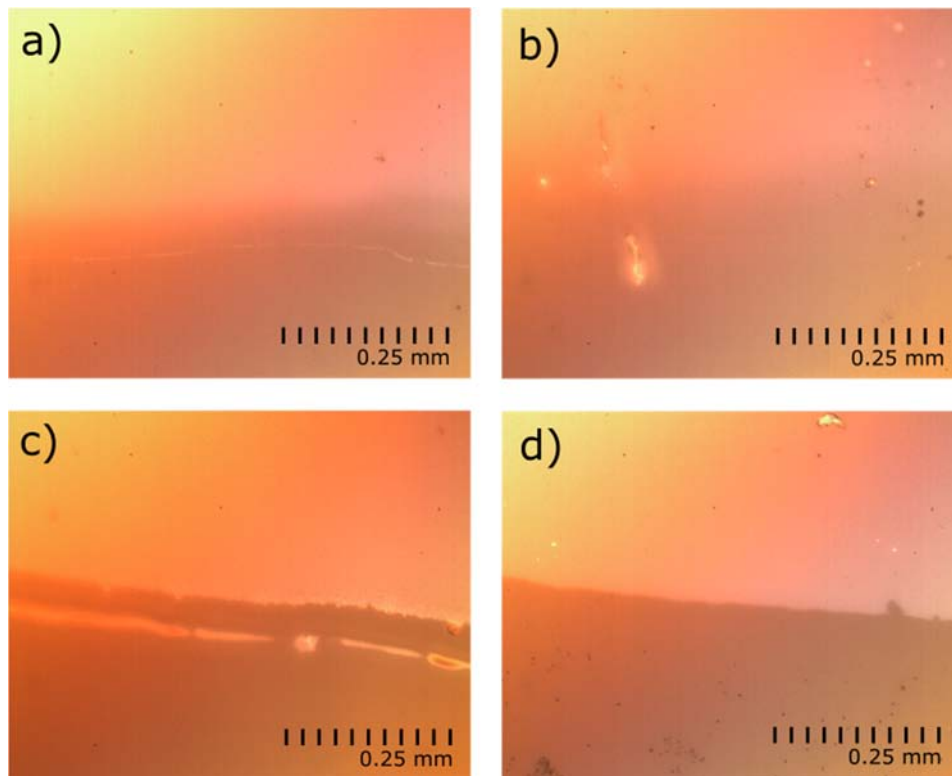


Figura 43. Imágenes ópticas de películas de MoO<sub>3</sub> a 40x con tratamientos térmicos: a) 100°C con mufla, b) 100°C con parrilla, c) 150°C con mufla, d) 150°C con parrilla. (La película depositada presenta el tono blanquecino).

En las imágenes puede ratificarse que a temperaturas relativamente bajas las películas no presentan fracturas ni formación de espacios vacíos, en partículas vemos que a 150°C la compactación de la película mejora, lo cual puede notarse en la nitidez del borde entre película depositada y sustrato de vidrio. Así mismo vemos que sin importar el método de calentamiento las películas muestran morfologías muy similares. Sin embargo, como se verá más adelante el método de calentamiento si incide en las propiedades conductivas de las películas de MoO<sub>3</sub>.

## 4.3 Caracterización Óptica

### 4.3.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

A través de la técnica de espectroscopía Ultravioleta-Visible es posible cuantificar la cantidad de luz o energía radiante que un cuerpo o sistema puede transmitir, absorber o reflejar en función de la longitud de onda. Utiliza la radiación electromagnética que está comprendida en las regiones del ultravioleta cercano (UV), la región visible (VIS) y en ocasiones el infrarrojo cercano (NIR). A través de la interacción de la radiación con un material pueden ocurrir transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

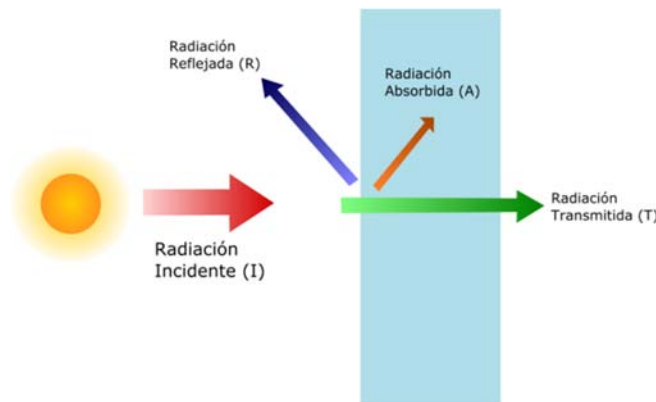


Figura 44. Interacción de la radiación con un material.

A través de este método es posible obtener espectros de Transmitancia (T), Reflectancia (R) o absorbancia (A) de películas delgadas con respecto a la longitud de onda de la radiación. Conociendo estas propiedades en función de la longitud de onda es posible determinar el coeficiente de absorción de determinados materiales utilizando la ecuación 4.3:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right] \quad (4.3)$$

Dónde:

- $\alpha$  es el coeficiente de absorción.
- $d$  es el espesor del material



- $R$  es la reflectancia a una longitud de onda dada.
- $T$  es la transmitancia a una longitud de onda dada.

La brecha de energía del material se determina graficando  $(\alpha h\nu)^n$  contra  $h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación incidente. Para materiales con brecha directa  $n$  es igual a 2 y para materiales con brecha indirecta  $n$  es igual a  $\frac{1}{2}$ .

#### 4.3.2 Espectroscopia UV-Vis de películas delgadas de MoO<sub>3</sub>

Para la determinación de las propiedades ópticas, se empleó un espectrofotómetro UV-VIS-NIR marca SHIMADZU modelo UV-1601. Se midieron muestras de MoO<sub>3</sub> con 3 espesores diferentes:

- MoO<sub>3</sub>-S8: Película depositada por evaporación térmica con un espesor de 97 nm.
- MoO<sub>3</sub>-S7: Película depositada por evaporación térmica con un espesor de 62 nm.
- MoO<sub>3</sub>-S9: Película depositada por evaporación térmica con un espesor de 33 nm.

En la Figura 45 se puede observar el espectro de transmitancia y reflectancia de las películas analizadas sin tratamiento térmico:

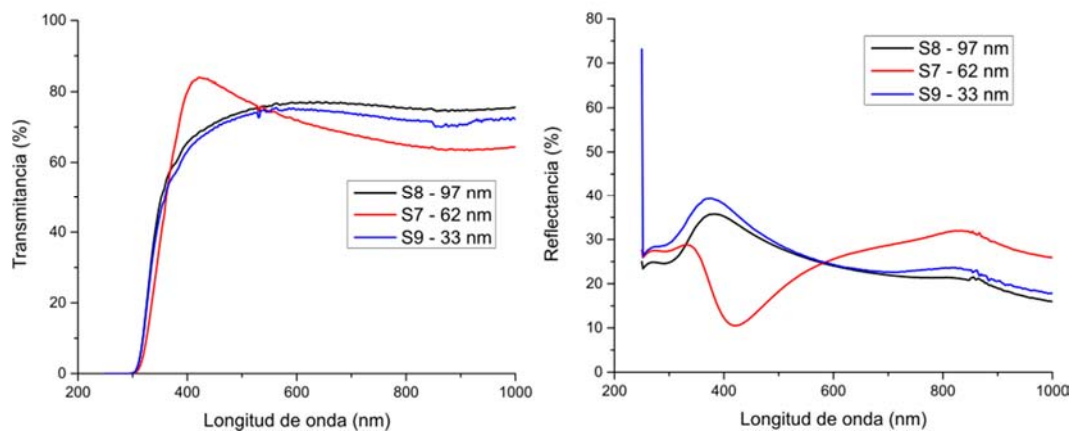


Figura 45. Espectros de transmitancia (izquierda) y reflectancia (derecha) de películas de MoO<sub>3</sub> con diferentes espesores.

Es posible ver a partir de los espectros que las películas de MoO<sub>3</sub> presentan una alta transmitancia en el espectro visible (~70%) además de una baja reflectancia relativa. Lo que indica que las películas pueden ser usadas por encima de

materiales absorbedores ya que permiten pasar la mayor parte de la luz que incide sobre ellos. Así mismo a través de la ecuación 4.3 se calculó el coeficiente de absorción de las películas considerando de igual forma los diferentes espesores.

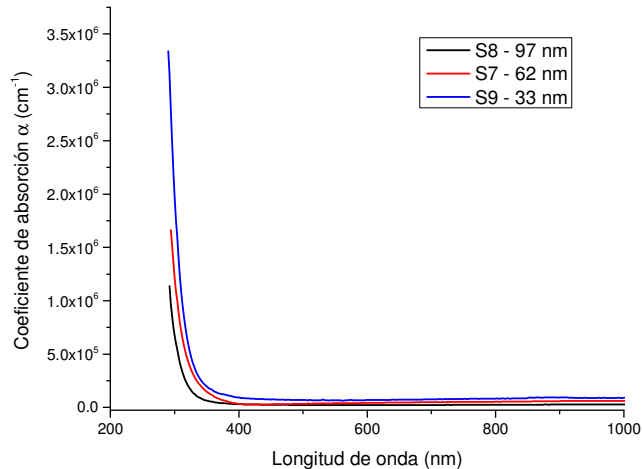


Figura 46. Coeficiente de absorción de películas de MoO<sub>3</sub> con diferentes espesores sin tratamiento térmico.

Es posible ver que en longitudes de onda visible la absorción del material es cercana a cero sin importar el espesor. Conociendo el coeficiente de absorción para cada longitud de onda se graficó  $(\alpha h\nu)^n$  contra  $h\nu$  con  $n=1/2$  para conocer la brecha de energía de las películas. En la Figura 47 se estimaron las brechas de energía con valores de 3.3 – 3.5 eV de las películas. Se observa una relación directa entre el espesor de las películas y el ancho de banda.

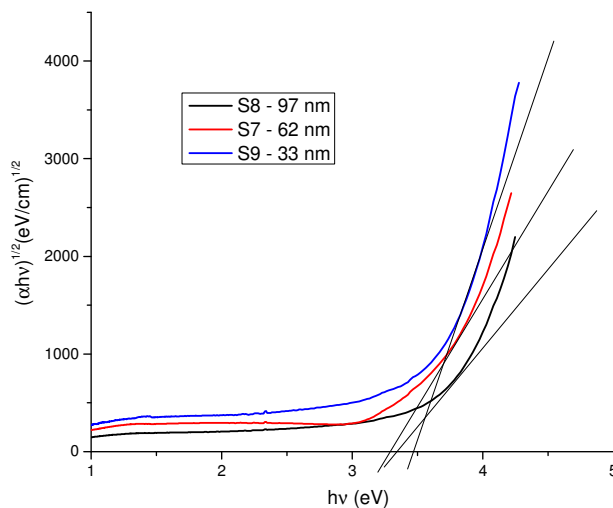


Figura 47. Brecha de energía de películas de MoO<sub>3</sub> con diferentes espesores

### 4.3.3 Elipsometría

El elipsómetro es un instrumento óptico capaz de determinar el cambio del estado de polarización de un haz colimado de luz monocromática polarizada, producido por la reflexión sobre una superficie ópticamente plana (Figura 48).

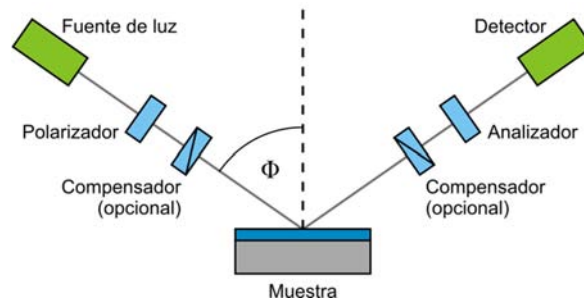


Figura 48. Arreglo de Elipsometría.

El cambio en el estado de polarización de los rayos incidente y reflejado está determinado por  $\tan(\Psi)$  que representa la relación entre los planos perpendicular y paralelo de los rayos y  $\delta$  como la diferencia de fase entre las ondas reflejadas para cada plano. El equipo no determina directamente las constantes ópticas, sino que a través de un modelo de las capas depositadas calcula los valores de  $\Psi$  y  $\delta$ . Cuando estos valores calculados se aproximan a los datos experimentales, el modelo nos da el valor de la constante  $n$ , que es el índice de refracción definido como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio mientras que la constante  $k$  es la parte imaginaria del índice de refracción y está relacionado con la absorción de luz además de otros parámetros como el espesor de la muestra. En la referencia 74 es posible encontrar un análisis más detallado.

### 4.3.4 Constantes ópticas por Elipsometría de películas delgadas de $\text{MoO}_3$

Para estas mediciones se utilizó un elipsómetro  $\alpha$ -SE de J.A. Woollam Co., Inc. Para estudiar las propiedades ópticas de las películas delgadas bajo esta técnica fue utilizado un modelo teórico de los disponibles en el equipo para realizar las mediciones de elipsometría. Fueron modelados 3 distintos valores de los ángulos  $(\delta, \psi)$  hasta encontrar un acoplamiento suficientemente concordante. La medición

de cada una de las muestras se realizó con ángulos de  $75^\circ$ ,  $70^\circ$  y  $65^\circ$  desde los 300 nm hasta los 900 nm de longitudes de onda.

Las películas analizadas fueron depositadas sobre obleas de Si para facilitar el ajuste utilizando un modelo de generador oscilador tipo Tauc-Lorentz. Fueron medidas 4 películas de las cuales también se buscó conocer el espesor, y partiendo de la masa de evaporación obtener una relación lineal masa-espesor del proceso de depósito. A partir de las mediciones y diversas iteraciones se logró acoplar los valores  $(\delta, \psi)$  a los del modelo tal y como se aprecia en la Figura 49:

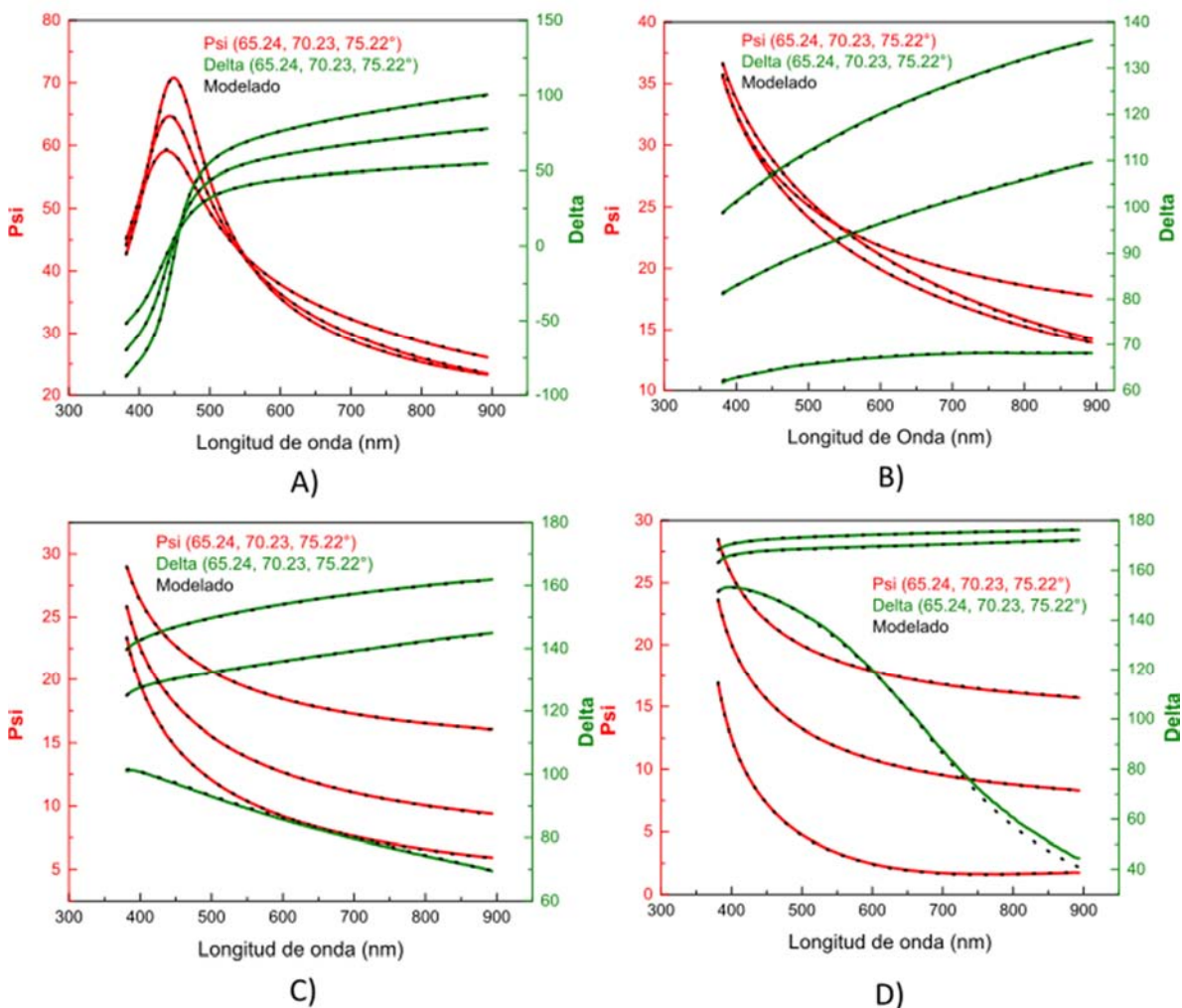


Figura 49. Valores experimentales de Psi, Delta (puntos) vs valores calculados por el modelo (curvas continuas).

A partir del ajuste del modelo fue posible obtener los parámetros ópticos ilustrador en la Tabla 5:

Tabla 5. Parámetros ópticos obtenidos a partir del modelo de elipsometría

Propiedad	MoO <sub>3</sub> -A	MoO <sub>3</sub> -B	MoO <sub>3</sub> -C	MoO <sub>3</sub> -D
Masa Evap.	7.5 mg	5 mg	2.5 mg	1.25 mg
MSE	2.897	1.609	1.258	1.910
Espesor	70.52 nm	34.44 nm	13.54 nm	10.07 nm
n @ 632.8 nm	1.77604	1.71880	1.16103	1.70663
k @ 632.8 nm	0	0.00743	0.01777	0.02549

En particular el parámetro MSE es el error cuadrático medio, el cual nos da una estimación acerca de que tan exacto es el modelo elaborado con respecto a los datos experimentales. El valor ideal de MSE para un modelo es cero, pero un intervalo entre 0 y 3 se considera una aproximación aceptable.

En los datos se advierte una relación proporcional entre la masa utilizada para la evaporación de películas y el espesor estimado por el elipsómetro. Si bien es cierto que se indican valores concretos para los parámetros  $n$ ,  $k$  a una longitud de onda dada, también fue posible obtenerlos en función de la longitud de onda del rango de la medición tal y como se aprecia en la Figura 50.

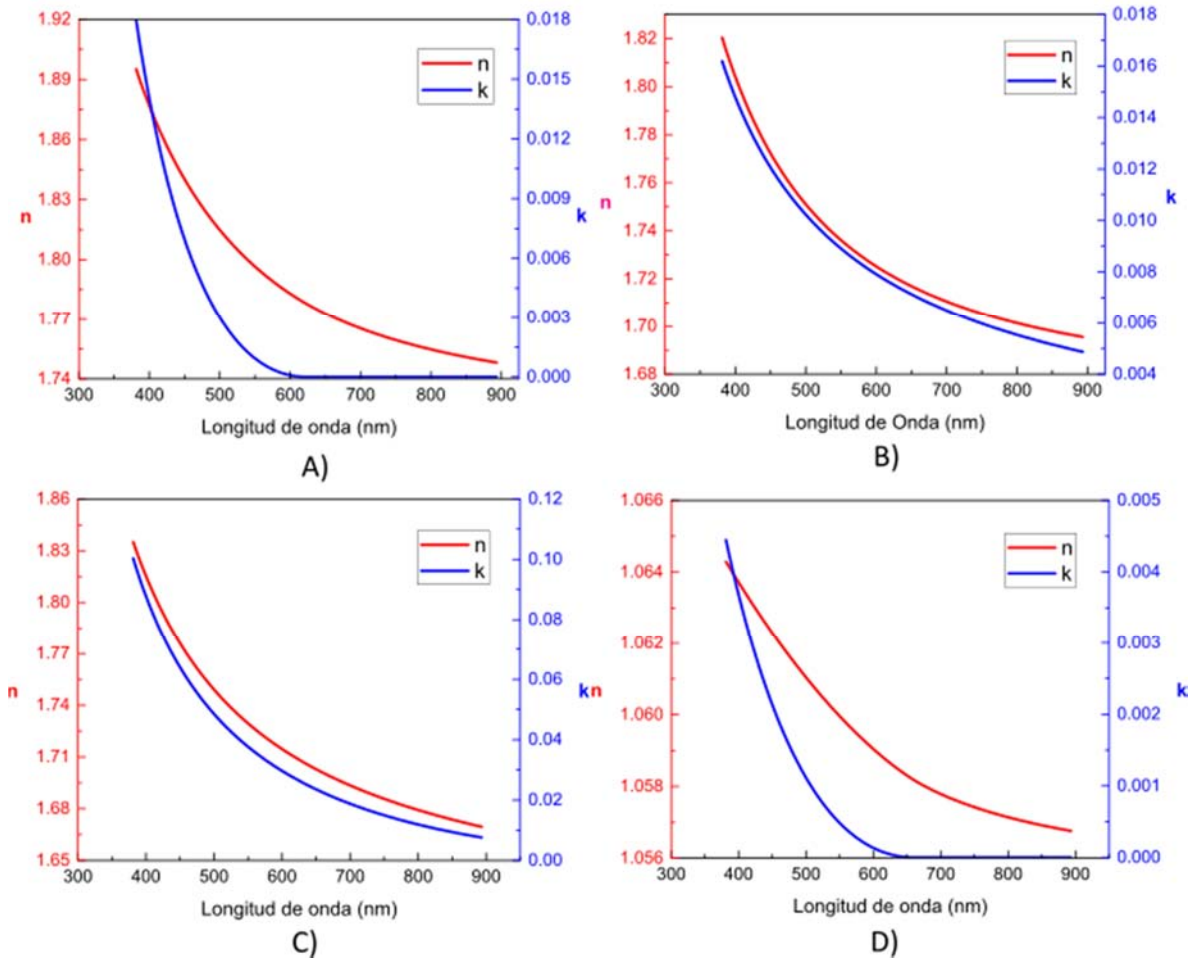


Figura 50. Valores de n, k en cada una de las películas de MoO<sub>3</sub> con respecto a la longitud de onda.

## 4.6 Caracterización Eléctrica

### 4.6.1 Resistencia y Conductividad de materiales

La resistencia eléctrica (R) de un material es la oposición al paso de una corriente eléctrica a través de este. Para una amplia variedad de materiales, y bajo esquema de valores de voltaje aplicados (V) no muy grandes, la corriente eléctrica (I) que mide en el material puede ser linealmente proporcional a V, obedeciendo a la ley de Ohm (ecuación 4.3):

$$V = R \cdot I \quad (4.3)$$

Donde la constante  $R$  es la resistencia del material. Un objeto de sección transversal uniforme (Figura 51) tiene una resistencia proporcional a su resistividad y la longitud  $L$  e inversamente proporcional a su área de sección transversal  $A$ .

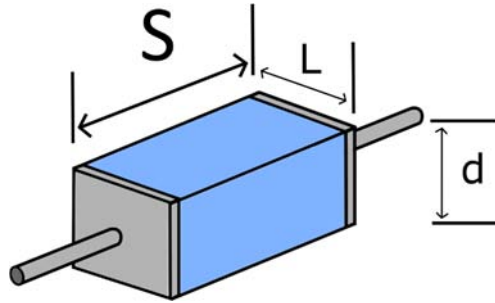


Figura 51. Sección transversal de un material y sus dimensiones

$$R = \rho \frac{S}{A} . Si A = L \cdot d, R = \rho \frac{S}{d L} \quad (4.4)$$

En particular si consideramos como un caso particular un material cuyo largo es el mismo que el ancho, es decir, de dimensiones cuadradas, entonces se puede afirmar que la resistencia depende solo de la resistividad y del espesor, esta resistencia se conoce como “resistencia de cuadro” y es un parámetro característico de un material. Se define la resistencia por cuadro,  $R_c$ , de la siguiente manera:

$$R_c = R \frac{L}{S}$$

Entonces,

$$R_c = \frac{\rho}{d}$$

#### 4.6.2 Conductividad eléctrica de películas delgadas de $\text{MoO}_3$

Las películas fueron caracterizadas eléctricamente a través del método de Fotorrespuesta. Se colocaron dos contactos de pintura de plata de 7 mm de largo, conformando un cuadrado de 49 mm<sup>2</sup> la cual se considera el área de contacto

(Figura 52). Todas las películas fueron depositadas sobre vidrio y poseen el mismo espesor (5 nm).

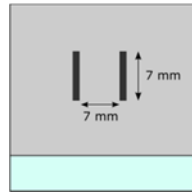


Figura 52. Colocación de contactos para medición

La medición se realizó bajo una diferencia de potencial de 20 V. Durante ese tiempo se contabilizó la corriente eléctrica que atravesaba el material. Los primeros 20 segundos se mantuvo la película en oscuridad, posteriormente se incidió la película con radiación para observar posibles cambios en la conductividad durante 40 segundos finalmente se apagó la lámpara para observar posibles cambios durante 1 min. Se analizaron películas de acuerdo al tratamiento térmico. Por lo que se obtuvieron los siguientes resultados (Figura 53):

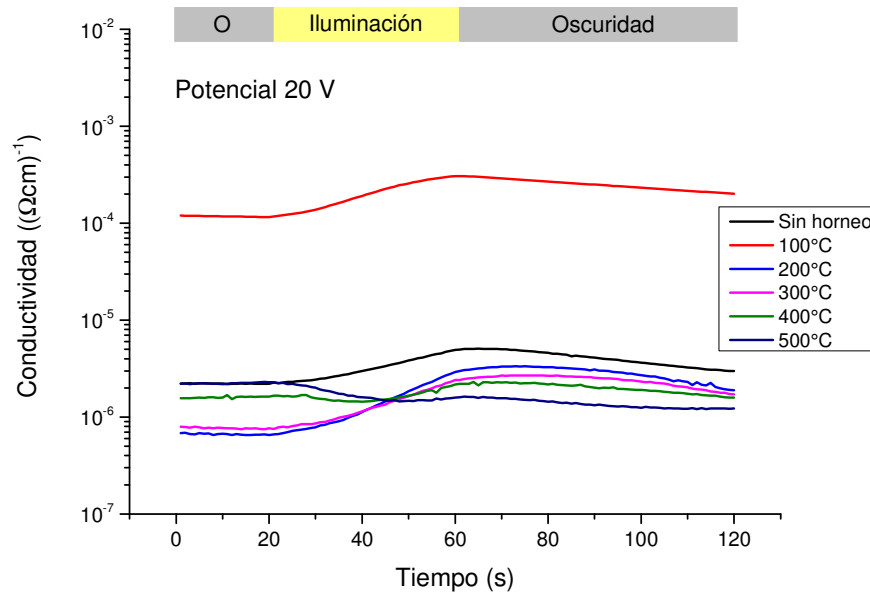


Figura 53. Conductividad de películas delgadas de MoO<sub>3</sub> a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Podemos darnos cuenta que en la mayoría de películas delgadas analizadas la conductividad del material fluctúa entre valores de  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ ). Sin



embargo, cuando analizamos el comportamiento de la película tratada a 100°C vemos que su conductividad mejora casi en dos órdenes de magnitud al resto, presentando una conductividad con valor cercano a  $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Cuando consideramos el análisis de la morfología de las películas en la sección 4.2.1 recordamos que la película con mejor compactación de partículas pero sin generación de grietas era la horneada a temperatura de 100°C. Sin embargo, el hecho que al aumentar la temperatura a 200°C la conductividad decaiga de nuevo, motivo a hacer un segundo análisis reproduciendo los resultados obtenidos a 100°C y además, hacer tratamientos a 150°C para conocer el comportamiento de conductividad.

De igual forma que en el análisis de morfología, se consideraron los dos sistemas de calentamiento mencionados en la Figura 43: tratamiento térmico en mufla (“M”) y tratamiento térmico en parrilla (“P”). Al hacer este análisis se encontraron los siguientes resultados:

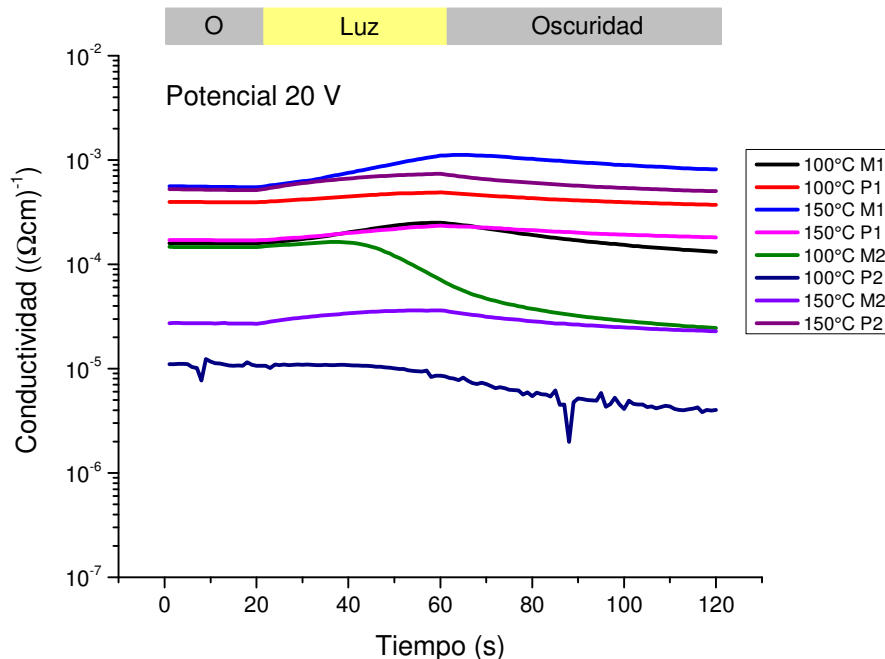


Figura 54. Comparación de conductividad de películas delgadas de  $\text{MoO}_3$  con temperaturas de tratamiento térmico de 100°C y 150°C. “M” significa “mufla” y “P”, “parrilla”,

Como observamos en la Figura 54, la mayor parte de las películas analizadas presentan una conductividad eléctrica por encima de las medidas inicialmente, El análisis no aclara si existe algún método ideal para el tratamiento en general, sin embargo si es claro ver que las películas más conductivas se obtienen al hacer un tratamiento térmico en mufla a 150°C.

#### 4.6.3 Constante Dieléctrica de películas delgadas de MoO<sub>3</sub>

La constante dieléctrica o permitividad relativa  $\epsilon_r$  es una propiedad macroscópica de un medio dieléctrico relacionado con la permisividad eléctrica del medio. En comparación con la velocidad de la luz, la rapidez de las ondas electromagnéticas en un dieléctrico es:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (4.5)$$

Dónde:

- $c$  es la velocidad de la luz.
- $v$  es la velocidad de la onda electromagnética en el medio referido.
- $\epsilon_r$  es la permitividad relativa.

La constante dieléctrica es una medida de la permitividad estática relativa de un material, que se define como la permitividad absoluta dividida por la constante dieléctrica. El nombre proviene de los materiales dieléctricos, que son materiales aislantes, no conductores por debajo de una cierta tensión eléctrica llamada tensión de ruptura.

Sabemos que el índice de refracción ( $n$ ) está definido como el cociente de la velocidad ( $c$ ) de un fenómeno ondulatorio como luz o sonido en el de un medio de referencia respecto a la velocidad de fase ( $v$ ) en dicho medio:

$$n = \frac{c}{v} \quad (4.6)$$

Generalmente se utiliza la velocidad de la luz ( $c$ ) en el vacío como medio de referencia para cualquier materia, aunque durante la historia se han utilizado otras referencias, como la velocidad de la luz en el aire. En el caso de la luz, es igual a:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (4.7)$$

Donde  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del material, y  $\mu_r$  es su permeabilidad electromagnética relativa. Para la mayoría de los materiales,  $\mu_r$  es muy cercano a 1 en frecuencias ópticas, por lo tanto:

$$n \approx \sqrt{\epsilon_r} \therefore \epsilon_r \approx n^2 \quad (4.8)$$

En el análisis óptico de la sección 4.3.4 a través de elipsometría se obtuvieron los valores del índice de refracción  $n$  para diferentes longitudes de onda en las muestras analizadas. Por lo que utilizando la ecuación 4.8 podemos determinar un valor aproximado de la constante dieléctrica de dichas películas (

Tabla 6).

Tabla 6. Constantes dieléctricas de películas delgadas de MoO<sub>3</sub>.

Propiedad	MoO <sub>3</sub> -A	MoO <sub>3</sub> -B	MoO <sub>3</sub> -C	MoO <sub>3</sub> -D
Masa Evap.	7.5 mg	5 mg	2.5 mg	1.25 mg
Espesor	70.52 nm	34.44 nm	13.54 nm	10.07 nm
$n @ 632.8 \text{ nm}$	1.77604	1.71880	1.16103	1.70663
$\epsilon_r @ 632.8 \text{ nm}$	<b>3.1543</b>	<b>2.9542</b>	<b>1.3479</b>	<b>2.9125</b>
$\epsilon @ 632.8 \text{ nm}$	<b>2.7928x10<sup>-11</sup> F/m</b>	<b>2.6157x10<sup>-11</sup> F/m</b>	<b>1.1934x10<sup>-11</sup> F/m</b>	<b>2.5787x10<sup>-11</sup> F/m</b>

## CAPITULO 5

# DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO DE CELDAS SOLARES HIBRIDAS INCORPORANDO PELÍCULAS DE MoO<sub>3</sub> COMO MODIFICADOR INTERFACIAL

En este capítulo se mostrará la influencia de las películas ultra delgadas de MoO<sub>3</sub> en una estructura de celda solar híbrida, así como otros factores en el comportamiento.

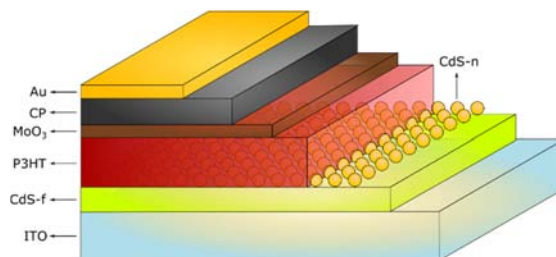


Figura 55. Estructura por capas de una celda solar híbrida tipo ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO<sub>3</sub>/CP/Au

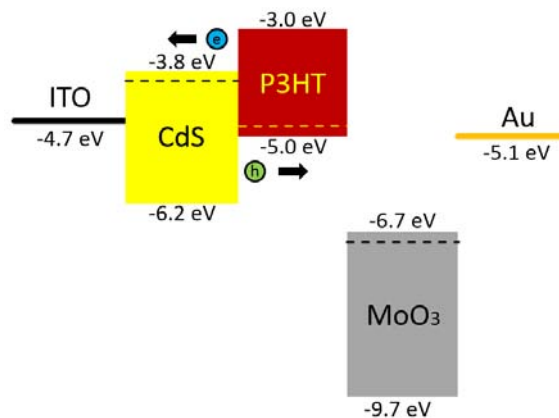


Figura 56. Diagrama de niveles de energía en una celda solar híbrida tipo ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO<sub>3</sub>/CP/Au

## 5.1 Influencia de la incorporación de la película de MoO<sub>3</sub>

Con la finalidad de conocer los cambios que podían presentar en el desempeño de las celdas solares híbridas descritas en el capítulo 3, se plantearon 4 tipos de celdas: en el primer grupo se empleó ITO como sustrato conductor transparente, una película de CdS gruesa por baño químico de 100 nm debido a que no incorporaron nanopartículas de CdS. Se depositó una película de P3HT de aproximadamente 100 nm por el método de spin coating utilizando una concentración de 20 mg/ml en triclorobenceno. Se colocó una capa de pintura de carbón por spray y finalmente se depositaron contactos metálicos de Au por evaporación térmica obteniendo un espesor aproximado de 40 nm. Para la segunda estructura prácticamente se utilizaron las mismas capas bajo el mismo orden, la diferencia radica en la incorporación de la capa de MoO<sub>3</sub> entre el polímero y el contacto metálico, depositada por evaporación térmica obteniendo un espesor estimado de 5-7 nm. Los parámetros de salida y las curvas J-V de las celdas se muestran en la Tabla 7 y Figura 57 respectivamente. Los datos para cada estructura son estadísticas de distintas celdas con la misma configuración.

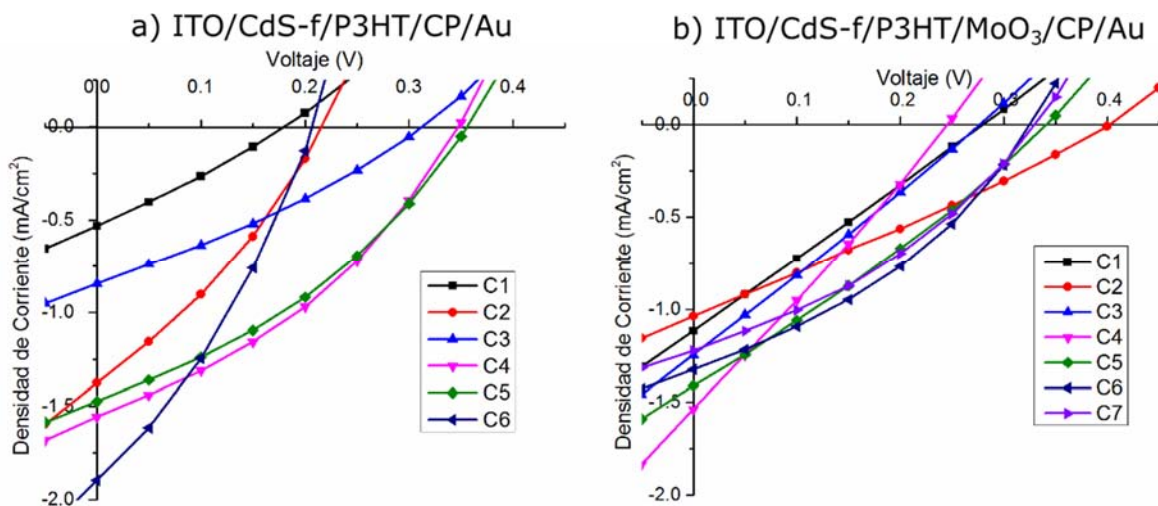


Figura 57. Curvas J-V de celdas solares híbridas. a) Sin MoO<sub>3</sub>, b) Incorporando MoO<sub>3</sub>.

Cada curva Cn hace referencia a un contacto de la celda con la estructura de la Figura 38 en todas las gráficas de celdas. Observando la tabla siguiente podemos darnos cuenta que la incorporación de la película de óxido metálico no representó un aumento significativo en parámetros como densidad de corriente y eficiencia.

Tabla 7. Parámetros de salida de celdas con y sin incorporación de la película de MoO<sub>3</sub>, con una potencia de radiación incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

N°	Estructura de Celda		V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
1	ITO/CdS-f/P3HT/CP/Au	$\bar{X}$	<b>0.2690</b>	<b>1.2803</b>	<b>31.7338</b>	<b>0.1160</b>
		SD	0.07786	0.50089	3.17214	0.06461
2	ITO/CdS-f/P3HT/MoO <sub>3</sub> /CP/Au	$\bar{X}$	<b>0.3140</b>	<b>1.2704</b>	<b>28.8346</b>	<b>0.1147</b>
		SD	0.05192	0.17028	4.40974	0.02794

Sin embargo, podemos notar que se presentó un aumento interesante en el voltaje a circuito abierto, lo cual puede deberse a una disminución de la recombinación de portadores en la celda y una mejor relación entre  $I_{ph}/I_D$ . También aparece una disminución en el factor de llenado. Esto es posible asociarlo a un aumento en la resistencia en serie de la celda dado por la incorporación de otra capa de material, aunque esta sea muy delgada. Algo importante a considerar es que la desviación estándar (SD) en las celdas de la segunda estructura es menor en la mayoría de los parámetros, lo que nos da una pauta de que la incorporación del modificador superficial mejora el contacto entre el polímero orgánico y el metal [64] y en general nos otorga una mejor reproducibilidad.

En la tercera estructura se empleó ITO como sustrato conductor transparente, una película de CdS de 50 nm, se depositaron nanopartículas de CdS por spin coating con la finalidad de formar en conjunto una bicapa rugosa de CdS. Se depositó una película de P3HT de aproximadamente 100 nm por el método de spin coating utilizando una concentración de 20 mg/ml en triclorobenceno a 500 rpm. Se colocó una capa de pintura de carbón por spray y finalmente se depositaron contactos metálicos de Au por evaporación térmica obteniendo un espesor aproximado de 40 nm.

Para la cuarta estructura prácticamente se utilizaron las mismas capas bajo el mismo orden, la diferencia radica en la incorporación de la capa de MoO<sub>3</sub> depositada por evaporación térmica obteniendo un espesor estimado de 5 nm. Los parámetros de salida y las curvas J-V de las celdas se muestran en la Tabla 8 y la Figura 58 respectivamente.

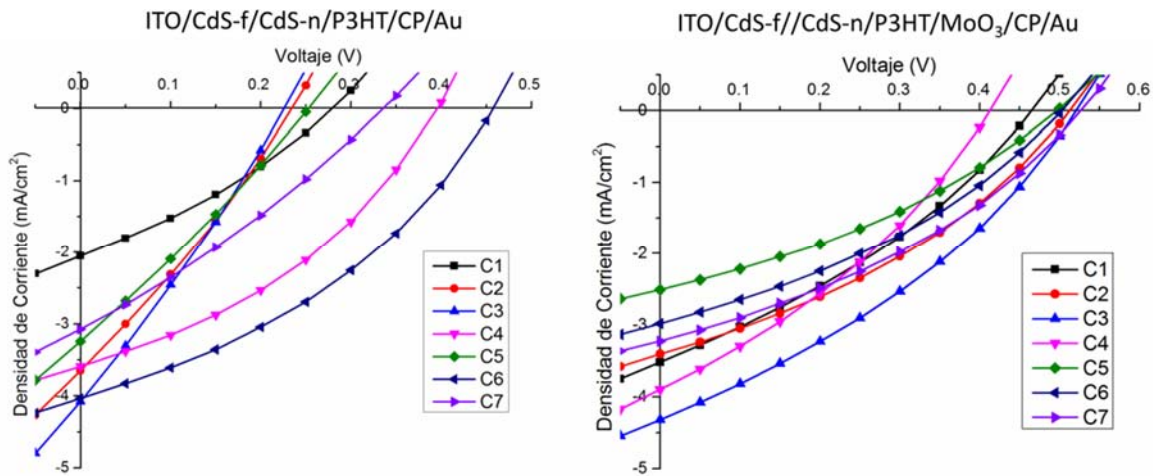


Figura 58. Curvas J-V de celdas solares híbridas con nanopartículas de CdS. a) Sin MoO<sub>3</sub>, b) Incorporando MoO<sub>3</sub>

Como en el caso anterior, los datos para cada estructura son estadísticas de distintas celdas con la misma configuración.

Tabla 8. Parámetros de salida de celdas incorporando nanopartículas de CdS con y sin incorporación de la película de MoO<sub>3</sub>, con una potencia de radiación incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

N°	Estructura de Celda		V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
3	ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/CP/Au	$\bar{X}$	<b>0.2849</b>	<b>3.4373</b>	<b>30.0216</b>	<b>0.3093</b>
		SD	0.11055	0.65837	4.59651	0.19344
4	ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO <sub>3</sub> /CP/Au	$\bar{X}$	<b>0.4951</b>	<b>3.4087</b>	<b>34.0224</b>	<b>0.5730</b>
		SD	0.03083	0.59299	1.01242	0.10281

A través de la tabla anterior podemos observar que en esta estructura de celda al incorporar la película de MoO<sub>3</sub> sigue presentándose un aumento significativo en el V<sub>oc</sub> de las celdas, de casi el doble, este principalmente se atribuye a la interacción en la interfaz P3HT/MoO<sub>3</sub> con un ligero doblamiento de bandas, mejorando el voltaje de “construcción”[8]. También se observa que en la J<sub>sc</sub> no hay cambios importantes tal y como se encuentra reportado [79], en esta ocasión se aprecia que el factor de llenado no solo fue igual sino ligeramente mejor, además de que la mejora en conjunto permite obtener eficiencias de casi el doble comparado con la estructura sin modificador interfacial. La incorporación de nanopartículas aumentan significativamente el área de contacto y fotogeneración dentro de la celda en la interfaz CdS/P3HT [67] lo que permite incrementar la densidad de

corriente producida, podemos pensar que el efecto de la resistencia en serie fue menor al existir menos recombinaciones en la interfaz P3HT/MoO<sub>3</sub>/CP-Au.

## 5.2 Influencia del depósito de P3HT

Debido a que en las celdas solares donde se incorporaron las películas de óxido de molibdeno se observó que las películas de P3HT no mostraban, al principio, una buena homogeneidad. Se consideró la posibilidad de hacer algunos cambios en la película orgánica buscando una mejor absorción de luz y transferencia de huecos en la interfaz con MoO<sub>3</sub>. Dentro de los cambios significativos fueron:

- Aumentar la velocidad de giro de spin coating a 600 rpm con la finalidad de obtener un recubrimiento más homogéneo aunque de menor espesor.
- Hacer un pre goteado de la película de aproximadamente 0.2 ml para después llevar a cabo el proceso de spin coating. Se consideró que al depositar una segunda capa de P3HT sobre una base del mismo material podría lograr una mejora en la homogeneidad sin disminuir el espesor final de la película.
- Buscando obtener un mayor espesor de la película se gotearon 0.25 ml de la solución y se esperaron 2:30 min (arbitrarios) para perder menos material en el giro.
- Disminuir el tiempo de giro de spin coating de 8 min. a 6 min se consideró como otra medida para obtener películas de mayor espesor, sin embargo se observó que esto provoco un menor secado de la película.

Considerando todas estas variables se diseñó un grupo de celdas similar al de la sección anterior, en este solo se modificó la capa de P3HT de acuerdo a las variaciones mostradas en la Tabla 9.

Tabla 9. Variaciones en película de P3HT por spin coating a 600 rpm.

Celda	Pre- mojado	Tiempo de espera	Goteo rápido	Tiempo girando
a)	-	-	0.25 ml	8 min
b)	0.2 ml	2:30 min.	0.25 ml	8 min
c)	-	2:30 min.	0.25 ml	8 min
d)	0.2 ml	2:30 min.	0.25 ml	6 min
e)	-	2:30 min.	0.25 ml	6 min



Dadas estas variables se elaboraron celdas solares híbridas con un desempeño fotovoltaico mostrado en la Figura 59:

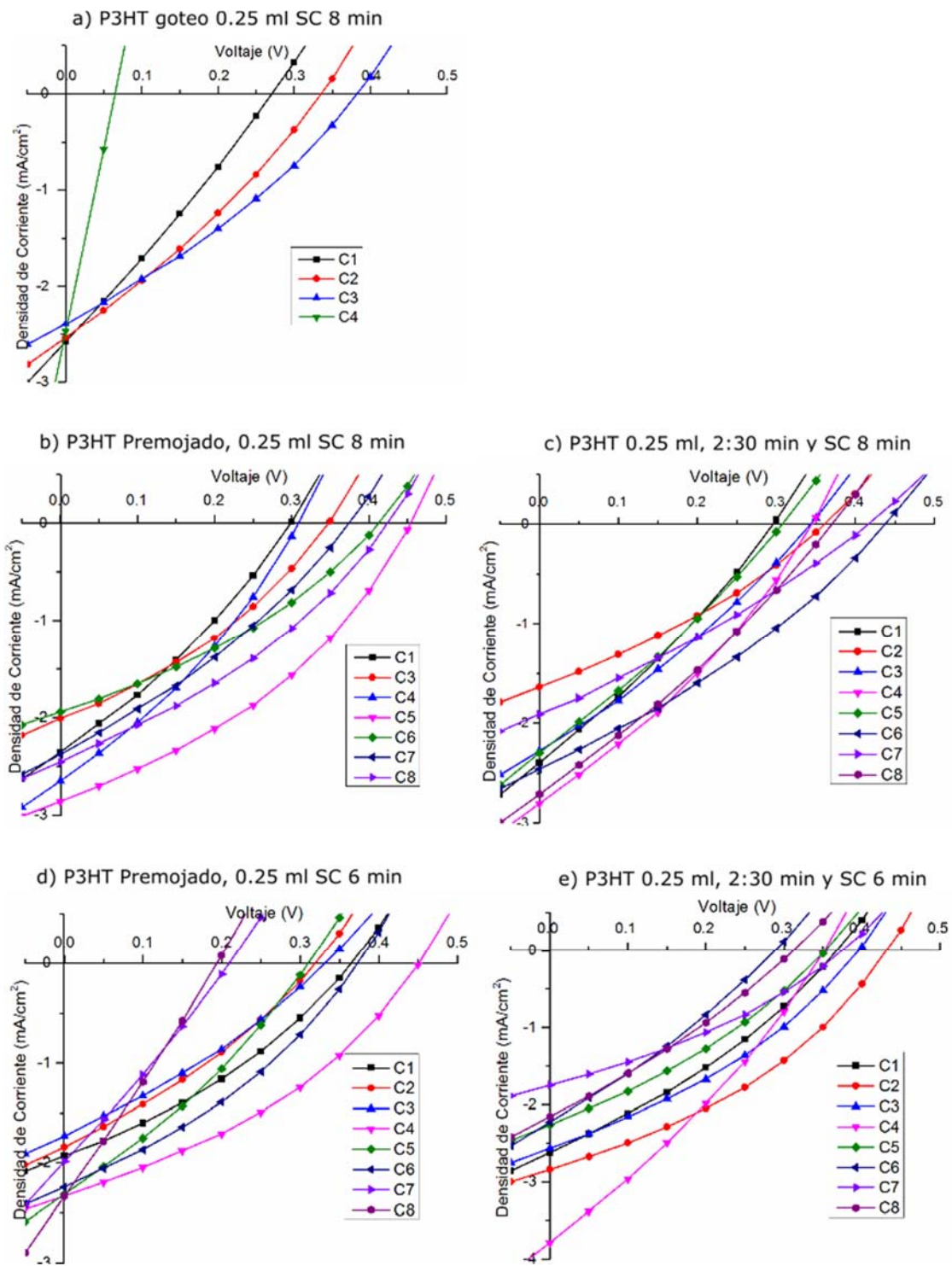


Figura 59. Curvas J-V de celdas solares híbridas tipo ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO<sub>3</sub>/CP/Au variando las condiciones de depósito de P3HT en cada caso.

De manera cuantitativa se obtuvieron los siguientes resultados del grupo de celdas antes mencionado:

**Tabla 10. Parámetros de salida de celdas solares híbridas con variación en la película orgánica P3HT, con una potencia de radiación incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>**

#	Variable de película orgánica		V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
a)	P3HT 0.25 ml por 8 min	$\bar{x}$	<b>0.2633</b>	<b>2.4958</b>	<b>26.0778</b>	<b>0.1860</b>
		SD	0.13978	0.08166	5.71497	0.11155
b)	P3HT Pre mojado + 0.25 ml 8 min	$\bar{x}$	<b>0.3743</b>	<b>2.3787</b>	<b>32.7256</b>	<b>0.2944</b>
		SD	0.05898	0.32631	2.09455	0.08745
c)	P3HT 0.25 ml 2:30 min y SC 8 min	$\bar{x}$	<b>0.3594</b>	<b>2.3110</b>	<b>29.6230</b>	<b>0.2459</b>
		SD	0.04867	0.38625	1.21138	0.05515
d)	P3HT Pre mojado + 0.25 ml 6 min	$\bar{x}$	<b>0.3060</b>	<b>2.3824</b>	<b>30.2320</b>	<b>0.2193</b>
		SD	0.09051	0.71294	3.44898	0.08549
e)	P3HT 0.25 ml 2:30 min y SC 6 min	$\bar{x}$	<b>0.3589</b>	<b>2.5261</b>	<b>31.6325</b>	<b>0.2909</b>
		SD	0.04504	0.61035	2.53257	0.09662

Si bien podemos observar que no hay cambios significativos en el comportamiento de las celdas solares, es importante rescatar ciertos aspectos. En este grupo de celdas se aprecia claramente un desempeño pobre de las celdas comparadas con la sección anterior. Atendiendo únicamente a este grupo, la celda que mejor comportamiento presenta es haciendo un pre-mojado de la película antes de gotear los 0.25 ml e iniciar el proceso de spin coating por 8 min. Esto puede deberse a que la superficie mojada de P3HT es más compatible al momento de recibir un segundo goteo de la misma sustancia y empezar a girar.

Sin embargo el parámetro donde no se presenta más alto, el J<sub>sc</sub> puede evidenciar que al depositar la capa orgánica en dos pasos puede presentarse una resistencia entre ambas lo que provoque un aumento de la resistencia en serie de la celda. Si

comparamos las variaciones con la celda de referencia, podemos reafirmar que la capa orgánica de la celda puede optimizarse para obtener mejores desempeños en celdas.

### 5.3 Influencia del espesor de la película de MoO<sub>3</sub>

Otro de los parámetros que se buscó estudiar fue la influencia del espesor modificador interfacial: MoO<sub>3</sub>. Considerando que es una capa de material extra se estudió si disminuyendo su espesor se apreciaría un aumento de la J<sub>sc</sub> al disminuir la resistencia en serie. Así mismo también se evaluó el uso de nanopartículas de CdS con un proceso de lavado de un solo paso. Por lo cual a las usadas anteriormente se les denominará “Lavadas” (L) y a las nuevas se les considerará “Enjuagadas” (E). De tal forma que al evaluar celdas con estas características se obtuvieron los siguientes resultados:

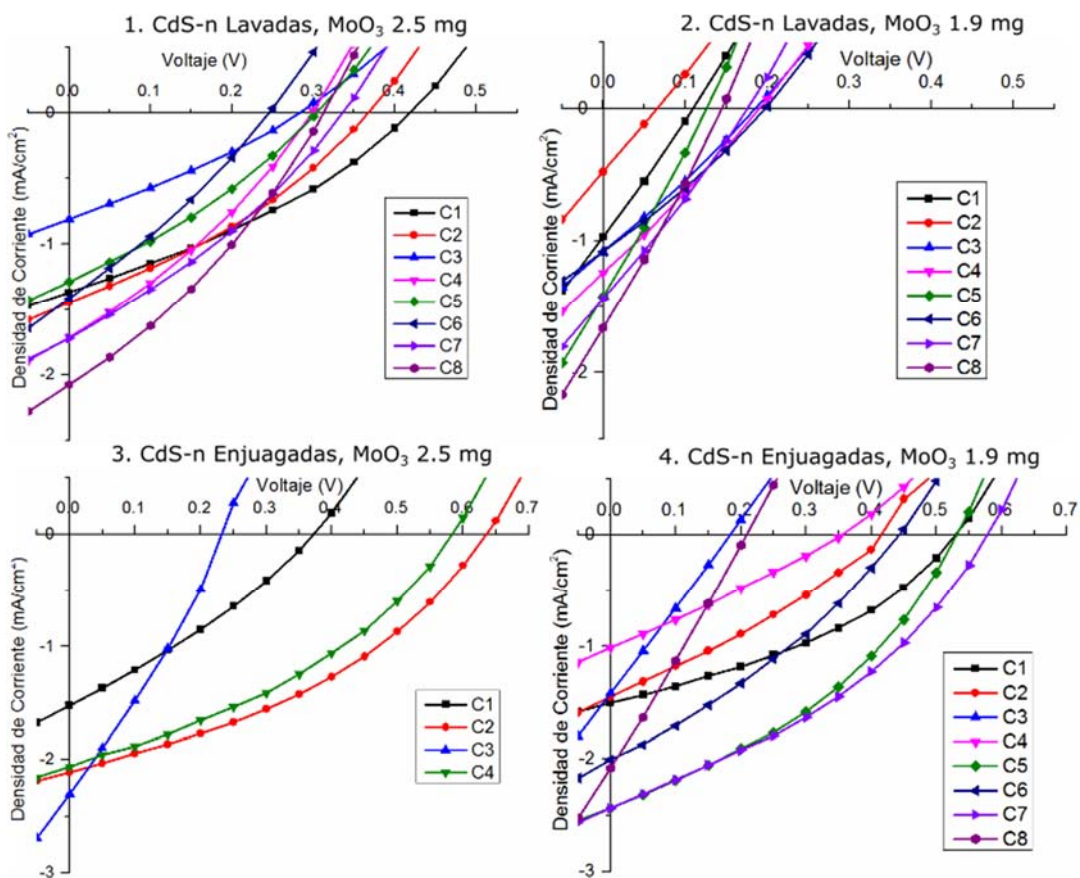


Figura 60. Curvas J-V de celdas solares híbridas tipo ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/MoO<sub>3</sub>/CP/Au variando el espesor de MoO<sub>3</sub> y el tipo de nanopartícula de CdS-n.

Tabla 11. Parámetros de salida de celdas solares híbridas con variación en el espesor de MoO<sub>3</sub> y nanopartículas de CdS-n, con una potencia de radiación incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>

#	Variables de las celdas solares		V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
1	CdS-n (Lavadas) MoO <sub>3</sub> (2.5 mg)	$\bar{X}$	<b>0.3203</b>	<b>1.4798</b>	<b>30.6980</b>	<b>0.1474</b>
		SD	0.05337	0.37265	1.43757	0.04752
2	CdS-n (Lavadas) MoO <sub>3</sub> (1.9 mg)	$\bar{X}$	<b>0.1493</b>	<b>1.1721</b>	<b>25.3348</b>	<b>0.0476</b>
		SD	0.04632	0.36316	3.02824	0.02108
3	CdS-n (Enjuagadas) MoO <sub>3</sub> (2.5 mg)	$\bar{X}$	<b>0.4555</b>	<b>1.9973</b>	<b>33.2353</b>	<b>0.3165</b>
		SD	0.18744	0.33488	4.55096	0.18158
4	CdS-n (Enjuagadas) MoO <sub>3</sub> (1.9 mg)	$\bar{X}$	<b>0.4054</b>	<b>1.7913</b>	<b>31.0459</b>	<b>0.2506</b>
		SD	0.14759	0.52151	4.90999	0.16907

De acuerdo a los parámetros obtenidos vemos que el efecto más importante en el desempeño de las celdas solares se encuentra en el uso de las nanopartículas “Enjuagadas” ya que se observa un aumento significativo en el V<sub>oc</sub> de las celdas que termina reflejándose en la eficiencia obtenida, esto se debe a que las nanopartículas enjuagadas presentan una menor purificación y pueden haber impurezas que contribuyan al desempeño fotovoltaico o bien un proceso de lavado muy exhaustivo degrada las propiedades de las nanopartículas. Con respecto al espesor de MoO<sub>3</sub>, las celdas con un espesor de 5-7 nm (2.5 mg.) estimado presentan un mejor desempeño. Esto puede verse en la disminución del V<sub>oc</sub> ya que el aumento o disminución relativa de la corriente de corto-circuito es menor. Esto puede deberse a que al tener una película aún más delgada no se llega a presentar la mejora en la interfaz que se busca y por el contrario, al ser una capa extra representa una resistencia en serie para el dispositivo.

## CONCLUSIONES

1. A través del método de evaporación térmica fue posible obtener películas amorfas de  $\text{MoO}_x$ . En la cual se encuentra diversas fases cristalinas de este compuesto que tienen como característica principal una deficiencia de oxígeno.
2. Las películas de  $\text{MoO}_3$  presentan una homogeneidad muy alta debido al proceso de depósito a pesar de ser muy delgadas. Sin embargo, cuando se someten a temperaturas por encima de  $300^\circ\text{C}$  la película comienza a aglomerarse en cúmulos dejando zonas del sustrato sin película por lo que no se recomienda para aplicaciones fotovoltaicas.
3. Conforme la película se somete a temperaturas altas, las películas presentan una tendencia cristalina más clara. Sin embargo, al analizar la conductividad eléctrica no se ve un aumento significativo. Es decir, la conductividad más alta se presentó a temperaturas entre  $100^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ . Esto puede deberse a una ligera compactación de los cristales de la película que mejoran el paso de corriente, sin llegar a la aglomeración de temperaturas muy altas.
4. El ancho de banda prohibida de las películas de  $\text{MoO}_3$  obtenido varía entre  $3.0\text{ eV}$  y  $3.4\text{ eV}$ . Lo cual permite ser usado como modificador interfacial transparente a la luz visible, cualidad que no fue aprovechada en las celdas solares híbridas con estructura inversa, pero que puede aprovecharse en celdas solares con estructura convencional en futuros trabajos.
5. Por elipsometría fue posible modelar el comportamiento óptico de las películas de  $\text{MoO}_3$  hasta obtener un valor de error aceptable. Con esto fue posible conocer el espesor de las películas, parámetros como el coeficiente de extinción  $k$  y el índice de refracción  $n$  e indirectamente la constante dieléctrica.

6. En celdas solares híbridas tipo CdS/P3HT se demostró que incorporando la película de MoO<sub>3</sub> como modificador interfacial fue posible obtener mejores eficiencias, en particular debido a un incremento de V<sub>oc</sub> y FF. Sin embargo, se obtuvieron valores menores de J<sub>sc</sub>, esto puede deberse a un aumento de la resistencia en serie debida a la incorporación a una capa más de material que los huecos deben atravesar para llegar al contacto eléctrico. Así mismo al evaluar varias celdas se observa una mejor reproducibilidad en las celdas con modificador interfacial.
7. El uso de espesores menores a 5 nm de películas de MoO<sub>3</sub> incorporadas en celdas solares representó una disminución en el desempeño de las mismas. Probablemente al ser muy delgadas no tienen una buena homogeneidad y representan un aumento en la resistencia en serie en vez de un modificador para mejorar la transferencia de carga en la interfaz.
8. Las variantes realizadas en el polímero conductor P3HT no representaron una mejora en los parámetros de salida de las celdas solares híbridas. Los depósitos secuenciales pueden dar una mejor homogeneidad a la película pero perjudican a la J<sub>sc</sub> probablemente al formarse dos capas de polímero en vez de una sola. Un mayor tiempo de espera para el secado y el giro da como resultado mejores valores de densidad de corriente.
9. La incorporación de nanopartículas de CdS mejoran sustancialmente la densidad de corriente de las celdas debido al aumento de la superficie de contacto dentro de la celda. Dentro de los procesos de limpieza de las nanopartículas usar las denominadas “Enjuagadas” nos presentan un mejor desempeño dado el mayor V<sub>oc</sub> de las celdas comparadas con las “Lavadas”.

## Recomendaciones

Como trabajo a futuro puede optimizarse el depósito del modificador interfacial  $\text{MoO}_3$  variando la distancia entre el sustrato y la fuente del material dentro de la cámara para definir como esta variable no utilizada puede afectar la rugosidad y la homogeneidad de las películas. Sin embargo, no resulta conveniente acercarse demasiado a la charola de material a los sustratos con celdas solares ya que las nanopartículas pueden incrustarse demasiado en las celdas y provocar corto circuito en las mismas.

Fue observada una mejora en la conductividad de las películas de  $\text{MoO}_3$  realizando un tratamiento térmico a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Por diferentes cuestiones no fue posible elaborar celdas solares híbridas con esta variante. Resulta fundamental para trabajos futuros observar cambios en los parámetros de salida de las celdas solares.

En la elaboración de celdas solares híbridas la capa orgánica (en este caso P3HT) juega un rol fundamental, por lo que se sugiere un estudio más completo de esta capa para optimizar el espesor y las condiciones de depósito que garanticen una buena homogeneidad garantizando una buena absorción de fotones sin aumentar la resistencia interna de la celda.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. C. Ezeh, J. Bongaarts, and B. Mberu, "Global population trends and policy options," *Lancet*, vol. 380, no. 9837, pp. 142–148, May 2016.
- [2] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics 2015*. 2015.
- [3] A. T.A., Boden, G., Marland, R.J., "Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO2 Emissions.," Oak Ridge, Tenn., U.S.A., 2010.
- [4] IEA, "CO2 EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights (2015 Edition)," *IEA Stat.*, vol. S/V, no. IEA - STATISTICS, p. S/P, 2015.
- [5] E. Bard, "Greenhouse effect and ice ages: historical perspective," *Comptes Rendus Geosci.*, vol. 336, no. 7–8, pp. 603–638, 2004.
- [6] S. de la Rue du Can, "Global Energy Sources and Trends," *Elsevier B.V.*, 2011. .
- [7] S. Shafiee and E. Topal, "When will fossil fuel reserves be diminished?," *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp. 181–189, Jan. 2009.
- [8] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 5408–5427, 2012.
- [9] M. J. Aschwanden, "CHAPTER 4 - The Sun A2 - McFadden, Lucy-Ann," P. R. Weissman and T. V. B. T.-E. of the S. S. (Second E. Johnson, Eds. San Diego: Academic Press, 2007, pp. 71–98.
- [10] P. Murdin, "Black-Body Radiation," in *The Encyclopedia of Astronomy and Astrophysics*, IOP Publishing Ltd.
- [11] G. Kopp and J. L. Lean, "A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 38, no. 1, p. n/a–n/a, Jan. 2011.
- [12] a. Einstein, "Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light," *Am. J. Phys.*, vol. 33, no. 5, p. 367, 1965.
- [13] C. A. Gueymard, "The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models," *Sol. Energy*, vol. 76, no. 4, pp. 423–453, Apr. 2004.
- [14] H. AKAMATU, H. INOKUCHI, and Y. MATSUNAGA, "Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex," *Nature*, vol. 173, no. 4395, pp. 168–169, Jan. 1954.
- [15] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, "Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 99, no. 9, pp. 5804–5809, Apr. 2002.
- [16] C. Min, J. Li, G. Veronis, J.-Y. Lee, S. Fan, and P. Peumans, "Enhancement of optical absorption in thin-film organic solar cells through the excitation of plasmonic modes in metallic gratings," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 13, p. 133302, 2010.
- [17] T. Kietzke, "Recent Advances in Organic Solar Cells," *Adv. Optoelectron.*, vol. 2007, pp. 1–15, 2007.
- [18] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, "Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 328–333, Apr. 2006.
- [19] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell, and M. D. McGehee, "Polymer-based solar cells," *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 28–33, Nov. 2007.
- [20] W. Brütting, "Introduction to the Physics of Organic Semiconductors," in *Physics of Organic Semiconductors*, Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, pp. 1–14.
- [21] J.-M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 3, no. 4, pp. 523–542, Jan. 2002.
- [22] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, p. 183, 1986.



- [23] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci, "Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 340, no. 3–4, pp. 232–236, Jun. 2001.
- [24] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338, Apr. 2007.
- [25] J. D. Servaites, M. A. Ratner, and T. J. Marks, "Organic solar cells: A new look at traditional models," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 11, p. 4410, 2011.
- [26] V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, and P. W. M. Blom, "Space-Charge Limited Photocurrent," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 12, p. 126602, Apr. 2005.
- [27] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie, and P. W. M. Blom, "Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 20, p. 203502, 2005.
- [28] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, and J. C. Hummelen, "Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 374–380, Oct. 2001.
- [29] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, p. 1656, 1994.
- [30] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, Mar. 2006.
- [31] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispens, "Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, p. 6849, 2003.
- [32] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 7, p. 1288, 2002.
- [33] A. Hayakawa, O. Yoshikawa, T. Fujieda, K. Uehara, and S. Yoshikawa, "High performance polythiophene/fullerene bulk-heterojunction solar cell with a TiO<sub>x</sub> hole blocking layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 16, p. 163517, 2007.
- [34] a. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong, "An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO<sub>3</sub> hole selective layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 22, 2008.
- [35] C. Tao, S. Ruan, X. Zhang, G. Xie, L. Shen, X. Kong, W. Dong, C. Liu, and W. Chen, "Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO<sub>3</sub> buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, p. 193307, 2008.
- [36] F.-X. Xie, W. C. H. Choy, C. C. D. Wang, W. E. I. Sha, and D. D. S. Fung, "Improving the efficiency of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles into all polymer layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 15, p. 153304, 2011.
- [37] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science (80-. )*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1791, Dec. 1995.
- [38] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 5, pp. 297–302, May 2009.
- [39] T. J. Savenije, J. E. Kroeze, X. Yang, and J. Loos, "The effect of thermal treatment on the morphology and charge carrier dynamics in a polythiophene-fullerene bulk heterojunction," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 8, pp. 1260–1266, 2005.
- [40] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang, "'Solvent Annealing' Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 10, pp. 1636–1644, Jul. 2007.
- [41] H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li, "Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 11, pp. 649–653, Nov. 2009.
- [42] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, "Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 20, p. 3885, 2002.

- [43] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyys, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J. V. Manca, "P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 14, pp. 2150–2158, Sep. 2006.
- [44] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree, "A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 197–203, Mar. 2006.
- [45] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, "Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 45–61, 2006.
- [46] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 864–868, Nov. 2005.
- [47] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–6663, Nov. 2010.
- [48] Y. Kang and D. Kim, "Well-aligned CdS nanorod/conjugated polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 2, pp. 166–174, Jan. 2006.
- [49] B. Sun, E. Marx, and N. C. Greenham, "Photovoltaic Devices Using Blends of Branched CdSe Nanoparticles and Conjugated Polymers," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 961–963, Jul. 2003.
- [50] Q. Tai, X. Zhao, and F. Yan, "Hybrid solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers with effective interface modification," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 35, p. 7366, 2010.
- [51] S. Wu, Q. Tai, and F. Yan, "Hybrid Photovoltaic Devices Based on Poly (3-hexylthiophene) and Ordered Electrospun ZnO Nanofibers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 13, pp. 6197–6200, Apr. 2010.
- [52] J. A. Ayllon and M. Lira-Cantu, "Application of MEH-PPV/SnO<sub>2</sub> bilayer as hybrid solar cell," *Appl. Phys. A*, vol. 95, no. 1, pp. 249–255, Apr. 2009.
- [53] E. Arici, N. S. Sariciftci, and D. Meissner, "Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS<sub>2</sub> in Organic Matrices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 165–171, Feb. 2003.
- [54] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, "Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 7, pp. 497–500, Jul. 2007.
- [55] S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, and G. Rumbles, "Photovoltaic Devices with a Low Band Gap Polymer and CdSe Nanostructures Exceeding 3% Efficiency," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 239–242, Jan. 2010.
- [56] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, and N. Camaioni, "The role of buffer layers in polymer solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 285–310, 2011.
- [57] H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, and A. K.-Y. Jen, "Interface Engineering for Organic Electronics," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 1371–1388, Apr. 2010.
- [58] Y. F. Lim, S. Lee, D. J. Herman, M. T. Lloyd, J. E. Anthony, and G. G. Malliaras, "Spray-deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) top electrode for organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, 2008.
- [59] M. P. de Jong, L. J. van IJendoorn, and M. J. A. de Voigt, "Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 14, p. 2255, 2000.
- [60] P. Y. Ho, J. Y. Sun, S. H. Kao, C. Y. Kao, S. H. Lin, S. Lan, W. H. Tseng, C. I. Wu, and C. F. Lin, "The effects of MoO<sub>3</sub> treatment on inverted PBDTTT-C:PC 71BM solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 235–240, 2013.
- [61] A. R. bin Mohd Yusoff, H. P. Kim, and J. Jang, "Organic photovoltaics with V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode and ZnO nanoparticles cathode buffer layers," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 3, pp. 858–861, Mar. 2013.
- [62] S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, and S. Yoo, "Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes," *Org. Electron.*, vol. 10, no. 5, pp. 791–797, Aug. 2009.

- [63] S. Tokito, K. Noda, and Y. Taga, "Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 2750–2753, 1999.
- [64] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, and Y. Yang, "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 7, p. 073508, 2006.
- [65] D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, and Y. Gao, "The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 9, p. 093304, 2009.
- [66] Y. Sun, C. J. Takacs, S. R. Cowan, J. H. Seo, X. Gong, A. Roy, and A. J. Heeger, "Efficient, Air-Stable Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Using MoO<sub>3</sub> as the Anode Interfacial Layer," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 19, pp. 2226–2230, May 2011.
- [67] C.-W. Chu, S.-H. Li, C.-W. Chen, V. Shrotriya, and Y. Yang, "High-performance organic thin-film transistors with metal oxide/metal bilayer electrode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 19, p. 193508, 2005.
- [68] K. Kanai, K. Koizumi, S. Ouchi, Y. Tsukamoto, K. Sakanoue, Y. Ouchi, and K. Seki, "Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 2, pp. 188–194, Feb. 2010.
- [69] W. R. Salaneck, "Classical ultraviolet photoelectron spectroscopy of polymers," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 174, no. 1–3, pp. 3–9, Aug. 2009.
- [70] C. Martínez-Alonso, H. J. Cortina-Marrero, C. Selene Coria-Monroy, M. C. Arenas, M. E. Nicho, and H. Hu, "Solution synthesized CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 8, pp. 5539–5545, 2015.
- [71] M. T. Greiner and Z. Lu, "Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices : their electronic structures , work functions and interfaces," *NPG Asia Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. e55–16, 2013.
- [72] F. Liu, S. Shao, X. Guo, Y. Zhao, and Z. Xie, "Efficient polymer photovoltaic cells using solution-processed MoO<sub>3</sub> as anode buffer layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 5, pp. 842–845, 2010.
- [73] D. K. Nandi and S. K. Sarkar, "Atomic Layer Deposition of Molybdenum Oxide for Solar Cell Application," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 492, pp. 375–379, Jan. 2014.
- [74] S. Chambon, L. Derue, M. Lahaye, B. Pavageau, L. Hirsch, and G. Wantz, "MoO<sub>3</sub> thickness, thermal annealing and solvent annealing effects on inverted and direct polymer photovoltaic solar cells," *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 2521–2536, 2012.
- [75] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Pen, J. Campos, H. Hu, R. Sua, and M. E. Rinco, "Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications," vol. 52, pp. 313–344, 1998.
- [76] H. J. Cortina-marrero and C. Mart, "Photovoltaic performance improvement in planar P3HT / CdS solar cells induced by structural , optical and electrical property modification in thermal annealed P3HT thin films," *E. Phys. J.*, pp. 1–7, 2013.
- [77] H. J. Cortina-marrero, P. K. Nair, and H. Hu, "Conductive carbon paint as an anode buffer layer in inverted CdS / Poly ( 3-hexylthiophene ) solar cells," *Sol. Energy*, vol. 98, pp. 196–202, 2013.
- [78] M. T. Aguilar Gama, "Depósito de capas atómicas de óxidos metálicos para su aplicación en celdas solares híbridas," UNAM, 2013.
- [79] Y. Kinoshita, R. Takenaka, and H. Murata, "Independent control of open-circuit voltage of organic solar cells by changing film thickness of MoO<sub>3</sub> buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 24, pp. 98–101, 2008.