



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores,
Unidad Morelia

ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE
TRANSPORTE Y RECOMBINACIÓN
DE CARGA EN CELDAS SOLARES
ORGÁNICAS NANOESTRUCTURADAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

P R E S E N T A

ANDRES CASTRO CHACÓN

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ALEJANDRA CASTRO CARRANZA

MORELIA, MICHOACÁN

AGOSTO, 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión extraordinaria 10** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **21 de octubre del 2020**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno (a) **Andrés Castro Chacón** adscrito a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables con número de cuenta **416065206**, quien presenta la tesis titulada: "Estudio de los mecanismos de transporte y recombinación de carga en celdas solares orgánicas nanoestructuradas", bajo la dirección como **tutora** de la Dra. Alejandra Castro Carranza.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Vocal:	Dr. José Luis Maldonado
Secretario:	Dra. Alejandra Castro Carranza
Suplente 1:	Dr. Jairo César Nolasco Montaña
Suplente 2:	Dr. Víctor Samuel Balderrama Vázquez

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a 19 de abril del 2021.

DRA. YESENIA ARREDONDO LEÓN
SECRETARIA GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)56.23.73.00, Extensión Red UNAM: 80614

www.enesmorelia.unam.mx

Agradecimientos institucionales

Agradezco todo el apoyo y guía del Dr. Jairo César Nolasco Montaña, quien también forma parte de la dirección de este trabajo de tesis y otras investigaciones realizadas paralelamente.

Investigación apoyada por el proyecto *Fabricación y análisis teórico de celdas solares orgánicas nanoestructuradas* con clave IA104019 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM.

Investigación apoyada por el proyecto con clave PE104820 del Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación (PAPIME) de la UNAM.

Agradezco el apoyo del Dr. Orlando Hernández Cristóbal, responsable del Laboratorio de Microscopía de la ENES Morelia por facilitar la utilización del equipo para la caracterización SEM, el cual fue fundamental para el desarrollo de la investigación.

Agradezco al Dr. Sinhué Haro Corzo y a Nancy Velazquez Resendiz por las facilidades para utilizar los materiales, así como los equipos del Laboratorio de Física de la ENES Morelia de la UNAM, los cuales han sido útiles para el desarrollo de la investigación de este proyecto.

Agradezco al Dr. José Luis Maldonado Rivera y al Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica por facilitar el uso de sus instalaciones para la fabricación y caracterización de los dispositivos.

Agradezco al Dr. Israel Mejía Silva, director del departamento de Microtecnologías del CIDESI y al Laboratorio de Fabricación de Dispositivos Microelectromecánicos por su apoyo con el depósito de las películas delgadas de ZnO.

Agradezco el apoyo del Dr. Jairo César Nolasco Montaña, anfitrión de la visita de investigación en el Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología (Microna) de la Universidad Veracruzana.

Agradezco el apoyo brindado por la DGECI UNAM, por medio del Programa para Actividades Especiales de Cooperación Interinstitucional (PAECI) 2019, por financiar parte de mi estancia de Investigación en la Universidad de Bremen, Alemania.

I thank the University of Bremen and the entire International Office team led by Dr. Annete Lang for financing my research stay, which was essential for the development of this research work.

I thank Professor Dr. Jürgen Gutowski, for host my reaserch stay at the Semiconductors Optics Reaserch Group, Institute of Solid State Physics, University of Bremen.

I thank Dr. Alejandra Castro Carranza for had made possible my reaserch stay at University of Bremen through the Research Ambassador Program incentives of Uni Bremen in Mexico and the cooperation agreement (CM-CSAM-UJ-CV-I-06-026/2018) between the Faculty of Physics and Electrical Engineering (FB1) Uni Bremen and ENES Morelia UNAM.

Agradezco a todos los miembros del jurado: Dr. Orlando Hernández Cristóbal (presidente), Dr. José Luis Maldonado Rivera (vocal), Dra. Alejandra Castro Carranza (secretario), Dr. Jairo César Nolasco Montaña (suplente 1) y al Dr. Víctor Samuel Balderrama Vázquez (suplente 2).

Agradecimientos personales

A mis padres, por su apoyo incondicional y enorme inspiración, pilares fundamentales en mi formación humana y profesional.

A mi hermano, por enseñarme que el trabajo bien realizado es la mejor carta de presentación.

Al Dr. Jairo Nolasco y Dra. Alejandra Castro, por su confianza, dedicación y apoyo en la realización de este trabajo. Por siempre motivarme y recordarme que trabajando en equipo se puede hacer frente a cualquier problemática, en las buenas y en las peores.

I gratefully thank the University of Bremen and to all the Semiconductor Optics research group of Prof. Dr Jürgen Gutowski for having given me the opportunity to make a research stay of great value to my personal and academic development. I would also like to thank M. Sc. Wilken Seemann and Dr. Alexander Kothe, both members of this group, for their time and advise during the preparation and discussion of the activities done.

Agradezco a la Dra. María Del Río, por todo su apoyo y atención brindada durante la realización de este trabajo.

Agradezco al Dr. Mario Molina, cuyo trabajo y legado seguirá inspirándome. Por creer que el desarrollo tecnológico sostenible existe. Yo también lo creo.

A mis compañeros de laboratorio, Ale, César y Eduardo; a Larissa, Irving, Nestor y Majo; por las charlas, los consejos, el café y la motivación necesaria para sobrepasar los malos momentos.

A todos mis compañeros y amigos, con quienes compartí clase y demás experiencias. Esperando pronto nos encontremos de nuevo como colegas.

A Diana, por tanto cariño e inspiración.

A mis padres y a mi hermano.

Resumen

En este trabajo se estudia el uso de nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO), con morfologías de nanoalambres y capas ultradelgadas, para su aplicación en celdas solares orgánicas como capa de transporte de electrones. Las estructuras de ZnO son sintetizadas utilizando métodos químicos de bajo costo, mientras que la parte orgánica se conforma por la unión de los semiconductores solubles PTB7-Th, tipo p , y el derivado de fullereno PC₇₁BM como material tipo n . Los dispositivos fabricados son caracterizados eléctricamente bajo iluminación para extraer sus parámetros fotovoltaicos; mientras que las características J-V en oscuridad son modeladas para extraer los parámetros del diodo y utilizando la teoría de emisión termoiónica, calcular las alturas de las barreras en la unión PTB7-Th:PC₇₁BM que definen la operación del dispositivo. El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) es modelado utilizando los parámetros en oscuridad y comparado con el valor experimental extraído bajo iluminación. Con esto se comprueba que los mecanismos de recombinación determinantes para el desempeño del dispositivo son los mismos tanto en oscuridad como en iluminación, lo cual ha sido una discusión en el área. Como validación, los diagramas de bandas del dispositivo son simulados y comparados con los parámetros calculados y extraídos experimentalmente. Para complementar el análisis, se realiza espectroscopia de fotoluminiscencia para estudiar la interacción en la interfaz híbrida de las estructuras de ZnO con los materiales orgánicos y su papel en la recolección y extracción de carga. Finalmente, se realiza espectroscopia de impedancia, con la cual las características de capacitancia-frecuencia ($C - f$) y capacitancia voltaje ($C - V$) son analizadas para extraer parámetros intrínsecos de la unión heterounión de volumen (BHJ) como el potencial interconstruido (V_{bi}) y la concentración de portadores ($N_{PTB7-Th}$) y entender a fondo los mecanismos de transporte y recombinación de carga en los dispositivos.

Abstract

In this research work, the use of zinc oxide nanostructures (ZnO), with nanowire morphologies and ultra-thin layers, for application in organic solar cells is studied as electron transport layer. The ZnO structures are synthesized using low-cost chemical methods, while the organic part is made up of the combination of the soluble semiconductors PTB7-Th, p-type, and the fullerene derivative PC₇₁BM as n-type material. The manufactured devices are electrically characterized under illumination to extract their photovoltaic parameters; while the J-V characteristics in the dark are modeled to extract the diode parameters and using thermoionic emission theory, calculate the effective heights of the barriers at the PTB7-Th: PC₇₁BM junction that define the operation of the device. The open circuit voltage (V_{oc}) is modeled using the parameters in the dark and compared to the experimental value extracted under illumination conditions. With this, it is verified that the recombination mechanisms determining the performance of the device are the same both in darkness and under illumination, which has been a discussion in the area. As validation, the device band diagrams are simulated and compared with the parameters calculated and extracted experimentally. To complement the analysis, photoluminescence spectroscopy is performed to study the interaction at the hybrid interface between ZnO structures and the organic materials and their role in charge collection and extraction. Finally, impedance spectroscopy is performed, with which the capacitance-frequency ($C - f$) and voltage-capacitance ($C - V$) characteristics are analyzed to extract intrinsic parameters of the bulk heterojunction (BHJ) such as built-in potential (V_{bi}) and carrier concentration ($N_{PTB7-Th}$) to fully understand the mechanisms of charge transport and recombination in the devices.

Índice general

Lista de abreviaturas	XIV
1. Introducción	1
2. Objetivos	4
3. Fundamentos	5
3.1. La celda fotovoltaica	5
3.2. Semiconductores orgánicos	8
3.3. Principios operacionales	11
3.3.1. Generación y separación de carga	11
3.3.2. Transporte y extracción de carga	12
3.4. Arquitectura de la celda solar orgánica	14
3.4.1. Capa activa (heterounión de volumen BHJ)	14
3.4.2. Intercapas para el transporte de portadores de carga	17
3.4.3. Contactos óhmicos metal-semiconductor	20
3.4.4. Estructura de los dispositivos	22
3.5. Características J-V	24
3.6. Mecanismos de transporte y recombinación	26
3.7. Características C-V	28
4. Metodología experimental	30
4.1. Capas de transporte de electrones (ETL) de ZnO	30
4.1.1. Nanoalambres de ZnO	30

4.1.2. Capas ultra delgadas de ZnO (5 nm y 10 nm)	33
4.2. Fabricación de los dispositivos	34
4.2.1. Capa activa y tratamiento de sustratos	34
4.2.2. Celda convencional (con capa delgada de ZnO)	34
4.2.3. Celda invertida (nanoalambres de ZnO)	35
4.3. Caracterización estructural	36
4.3.1. Microscopía electrónica de barrido	36
4.4. Caracterización óptica	38
4.4.1. Espectrofotometría UV/Vis	38
4.4.2. Espectroscopia de fotoluminiscencia	39
4.5. Caracterización eléctrica	41
4.5.1. Caracterización J-V	41
4.5.2. Espectroscopia de impedancia	42
5. Resultados y discusión	43
5.1. Capas de ZnO	43
5.2. Características eléctricas	49
5.2.1. Características J-V en iluminación	49
5.3. Mecanismos de transporte y recombinación	51
5.3.1. Características J-V en oscuridad	51
5.3.2. Simulación de los dispositivos	56
5.3.3. Interfaz híbrida nanoalambres de ZnO/capa activa	59
5.4. Espectroscopia de impedancia	62
6. Conclusiones	69

Índice de figuras

3.1. Espectro de radiación solar. Condiciones AM 0 (rojo), intensidad fuera de la atmósfera terrestre, y AM 1.5 (azúl), intensidad sobre la superficie de la tierra a nivel del mar. Datos de U.S. Department of Energy (DOE)/NREL/ALLIANCE.	6
3.2. Generaciones de tecnologías fotovoltaicas	7
3.3. Niveles HOMO/LUMO de un semiconductor orgánico	9
3.4. Algunos semiconductores orgánicos, donores y aceptores, más utilizados en CSO	10
3.5. Generación y separación de carga	12
3.6. Extracción de portadores de carga del dispositivo. Alineación ideal de las funciones de trabajo de los electrodos.	14
3.7. Diagrama simple representativo de la heterounión de volumen (BHJ). Los demás componentes necesarios para el funcionamiento de un dispositivo son presentados en las siguientes secciones.	15
3.8. Estructura molecular del PTB7-Th	16
3.9. Estructura molecular del PC ₇₁ BM	17
3.10. Estructura molecular del PEDOT:PSS y del PFN	18
3.11. Diagrama de bandas ideal de una unión óhmica metal-semiconductor tipo <i>n</i> . Antes del contacto (a) y después del contacto (b).	21

3.12. Estructura de los dispositivos fabricados y diagrama de niveles energéticos de los materiales. Estructura invertida con nanoalambres de ZnO como ETL (a) y estructura convencional con capa ultra delgada de ZnO para pasivar la interfaz entre el electrodo y la película de PEDOT:PSS (b).	23
3.13. Curva J-V ideal de una celda solar. En oscuridad (curva azul) y bajo iluminación (curva roja).	24
3.14. Circuito eléctrico equivalente.	26
3.15. Características $1/C^2$ vs. V	29
4.1. Depósito de películas delgadas vía <i>spin coating</i>	31
4.2. Crecimiento a baja temperatura de nanoalambres de ZnO.	32
4.3. Capas de nanoalambres depositadas sobre ITO a 5 (a) y 20 (b) minutos de reacción.	32
4.4. Esquema del depósito de películas delgadas por pulverización catódica.	33
4.5. Celdas solares fabricadas. Dispositivo de estructura inversa con nanoalambres de ZnO como ETL (a) y dispositivo de estructura convencional con capa pasivante ultra delgada de ZnO (b).	34
4.6. Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.	37
4.7. Esquema del <i>setup</i> de micro-fotoluminiscencia.	40
4.8. Caracterización J-V bajo iluminación a condiciones AM 1.5 con simulador solar. En amarillo, el dispositivo iluminado.	41
4.9. Caracterización C-f y C-V. El dispositivo es conectado a equipo utilizando dos agujas sobre los electrodos el ITO y el FM respectivamente.	42

5.1. Micrografías SEM, electrones secundarios SED y retrodispersados BED (solo figura f), a 20 <i>kV</i> de las capas de nanoalambres de ZnO y con una distancia de trabajo entre 8 10 y 13 <i>mm</i> . 5 minutos (a y b) 10 minutos (c y d), 15 minutos (e y f) y 20 minutos de crecimiento (g y h).La escala de las imágenes con vista superior (a, c, e, g) es de 1 μm mientras que en las vistas transversales (imágenes b, d, f, h) es de 0.5 μm	44
5.2. Espectros de absorción UV-Vis de un sustrato de ITO y de nanoalambres de ZnO (5 y 10 minutos).	46
5.3. Gráficas tipo <i>Tauc</i> de las capas de nanoalambres de ZnO (5 y 10 minutos).	47
5.4. Intensidad de PL a temperatura ambiente de las capas de nanoalambres de ZnO con y sin PS.	48
5.5. Características J-V en iluminación. Dispositivo con nanoalambres de ZnO, estructura inversa (a) y dispositivos con capa ultra delgada de ZnO, estructura convencional (b).	49
5.6. Curvas semilogarítmicas <i>J-V</i> en oscuridad del dispositivo con nanoalambres (a) y de los dispositivos con capas delgadas de ZnO 5 <i>nm</i> (b) y 10 <i>nm</i> (c) . Datos experimentales (símbolos) datos modelados (líneas sólidas) y contribución del diodo (línea punteada).	51
5.7. Simulaciones de los diagramas de bandas en equilibrio. Unión PTB7-Th:PC ₇₁ BM (a) y unión nanoalambres de ZnO/PTB7-Th (b).	56
5.8. Comparación de intensidades PL de capas de nanoalambres de ZnO con capa activa depositada, señal sin normalizar y normalizada (a y b), absorbancia de las mismas muestras (c) y absorbancia solamente de la capa activa (d).	59
5.9. Características <i>C – f</i> medidas en oscuridad y a temperatura ambiente. Dispositivos con capas delgadas de ZnO (a y b) y dispositivo con nanoalambres de ZnO (c).	62
5.10. Características <i>C – V</i> a diferentes frecuencias. Celdas con capa delgada de ZnO (a y b) y celda con nanoalambres de ZnO (c).	64

5.11. $1/C^2$ vs. V a 1 kHz . Dispositivos de estructura convencional con capa de ZnO 5 nm (a) y 10 nm (b). 66

Índice de tablas

4.1. Espesor esperado de las capas depositadas.	35
5.1. Espesores aproximados de las capas de nanoalambres de ZnO.	45
5.2. Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados.	49
5.3. Parámetros extraídos al modelar las curvas $J - V$ en oscuridad. También se muestran las alturas de las barreras (ϕ_b) calculadas utilizando la teoría de emisión termoiónica.	52
5.4. Valores experimentales y calculados del V_{oc} utilizando los parámetros extraídos de la corriente en oscuridad y la teoría de emisión termoiónica.	54
5.5. Parámetros utilizados para las simulaciones de los diagramas de bandas	58
5.6. Valores de la constante dieléctrica del PTB7-Th en función de la capacitancia máxima.	65

Lista de abreviaturas

- CSO - Celdas solares orgánicas
- ZnO - Óxido de zinc
- HOMO - *Highest occupied molecular orbital*
- LUMO - *Lowest unoccupied molecular orbital*
- CTS - *Charge transfer state*
- BHJ - *Bulk heterojunction*
- PTB7-Th - *poly([2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3-b]dithiophene]3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl)*
- PC₇₁BM - *[6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester*
- HTL - *Hole transport layer*
- ETL - *Electron transport layer*
- PEDOT-PSS - *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)*
- PFN - *poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]*
- FM - *Field's metal*
- ITO - *Indium tin oxide*
- FF - *Fill factor*

- PL - *Photoluminescence*
- NBE - *Near band emission*
- DLE - *Deep level emission*
- PS - Poliestireno
- CA - Capa activa

Contextualización del trabajo de tesis

Al lector:

El presente trabajo de investigación se realizó como parte de la puesta en marcha del nuevo Laboratorio Internacional de Dispositivos Electrónicos Ambientales (LAI-DEA) de la ENES Morelia UNAM. Este laboratorio ha sido un logro generado ante la búsqueda de soluciones efectivas a problemáticas ambientales actuales y locales. Con la colaboración interinstitucional, nacional e internacional, el propósito es generar desarrollo tecnológico e innovación sostenible para el estado de Michoacán, para México y con un alcance mundial.

Este trabajo de tesis fue realizado con el apoyo de diferentes instituciones y grupos de investigación que comparten la misma visión y compromiso; y que a través de los últimos dos años han mostrado apertura e interés para fortalecer la colaboración académica en México para este fin.

Tomando en cuenta que la presente investigación se realizó como base e iniciación de este laboratorio, es necesario contextualizar al lector acerca de las condiciones bajo las cuales se decidió realizar. Inicialmente, nuestro objetivo era encontrar los parámetros adecuados para la fabricación de dispositivos orgánicos fotovoltaicos incorporando capas de nanoalambres de ZnO sintetizadas a partir de métodos de bajo costo, como el depósito químico, para mejorar la recolección y extracción de carga del dispositivo. Uno de los principales retos de la incorporación de estas capas de nanoalambres, fue el control del crecimiento durante el proceso de depósito.

A pesar de los espesores logrados aún en pequeños tiempos de reacción, se decidió continuar con la fabricación de los dispositivos para no afectar los tiempos de los procesos administrativos de titulación, así como la estancia de investigación que se

logró realizar en la Universidad de Bremen, Alemania, y que fue de gran importancia para el posterior desarrollo de la discusión.

Una propuesta alternativa al uso de nanoalambres de ZnO, fueron muestras con capas planas de ZnO depositadas por métodos físicos más controlados para su implementación en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de estructura inversa. Dichas muestras fueron fabricadas por la Dirección de Microtecnologías del CIDESI, Querétaro. Sin embargo, durante la fabricación de los dispositivos, la cual se realizó en los laboratorios del grupo GPOM del CIO, León. Gto, se enfrentaron algunos obstáculos.

Entre ellos, problemas en el depósito del PEDOT:PSS debido a la hidrofobicidad de la capa activa causaron que los dispositivos de estructura inversa y capa plana de ZnO para el transporte de electrones no fueran funcionales. Por ello, se decidió fabricar dispositivos de estructura convencional donde capas delgadas de ZnO (5 y 10 nm) podrían servir como agentes pasivantes en la interfaz ITO/PEDOT:PSS. Esto permitió obtener dispositivos funcionales para la discusión del presente trabajo de tesis.

En el caso del dispositivo de nanoalambres de ZnO, la pequeña corriente fotogenerada observada en la caracterización J-V en iluminación motivó continuar con los estudios planeados sobre todo para cumplir con los objetivos planteados.

Pese a los retos que se tuvieron que enfrentar en el laboratorio para la iniciación de su puesta en marcha, referentes a las restricciones de tiempo, materiales y acceso a equipo, considero que los conocimientos y aprendizaje obtenidos durante la realización de este trabajo han tenido gran impacto en mi desarrollo académico, profesional y personal.

El incursionar en la síntesis de materiales nanoestructurados, la fabricación de dispositivos electrónicos, su caracterización, estudio, modelado y simulación me ha permitido adquirir las habilidades necesarias para la posterior aplicación de dichos conocimientos en futuros proyectos de desarrollo tecnológico sostenible, en los que la aplicación de nanoestructuras de ZnO sintetizadas por métodos de bajo costo sea viable y escalable para encontrar soluciones efectivas a problemas ambientales actuales.

Agradezco de corazón a todas las personas involucradas en este trabajo, a los centros de investigación y a los diferentes grupos y laboratorios que de alguna manera contribuyeron a la realización de esta investigación, y por tanto a la iniciación del nuevo Laboratorio Internacional de Dispositivos Electrónicos Ambientales de la ENES.

Andres Castro Chacón

Capítulo 1

Introducción

Una de las principales problemáticas a nivel mundial a ser atendida es la creciente demanda energética; a pesar del incremento del uso de los combustibles fósiles que es una de las principales causas del cambio climático, varias alternativas energéticas mas limpias y renovables se han presentado y desarrollado con motivo de disminuir la dependencia a los combustibles fósiles y así frenar la inminente problemática ambiental actual. En el 2017, el incremento de las emisiones de carbón fue el equivalente de 170 millones de automóviles adicionales; esto fue el resultado de un crecimiento económico mundial del 3.7% aunado a la baja de precios de los combustibles fósiles y al poco esfuerzo presentado para mejorar la eficiencia energética, lo cual contribuyo a un incremento de la demanda energética del 2.7% en ese año [1].

Sin embargo, ya es visible el como las sociedades alrededor del mundo están empezando a construir un nuevo sistema energético basado de nuevas tecnologías de aprovechamiento energético renovable. En el 2018, los precios de los barriles de petróleo rebasaron los \$80 USD/barril mientras que los costos de las energías solar fotovoltaica y eólica siguen disminuyendo [2]. Lo cual es una perspectiva favorable para la nueva investigación e implementación de nuevas tecnologías.

En México, la producción de energía primaria la encabezan los hidrocarburos con 5,940.60 PJ en el 2017 con una disminución de -11.7% respecto al año anterior. Las energías renovables (geoenergía, solar, eólica, hidroenergía y biomasa) representaron un 9.5% de la producción energética de ese año y mas específicamente, la generación

de energía fotovoltaica tuvo un incremento del 36.7% respecto a la del 2016 [3].

Una de las alternativas más estudiadas e implementadas hoy en día es la energía solar. La energía solar son todas las formas útiles de energía en las que se puede transformar la luz del sol como la energía solar térmica y especialmente, la energía solar fotovoltaica.

Las celdas solares son dispositivos que utilizan los principios del efecto fotovoltaico para la transformación de la energía de la radiación solar en energía eléctrica. La primera celda solar de silicio fue fabricada en 1953 con una eficiencia de alrededor de 4% en los laboratorios Bell [4]. A partir de ese momento, la investigación y producción de estos dispositivos fue incrementando hasta la aparición de los primeros módulos solares comerciales y aplicaciones aeroespaciales [5].

Las celdas solares orgánicas (CSO) han surgido como alternativa energética de bajo costo. Los materiales utilizados para su fabricación, como polímeros y moléculas orgánicas, les confiere propiedades útiles dentro del área de la electrónica flexible y semi-transparente y por tanto, una gama variada de aplicaciones tecnológicas en dispositivos móviles. Además del fácil manejo de sus componentes en la disposición final del dispositivo; las CSO no contienen materiales de alta toxicidad ni requieren de altas temperaturas en su fabricación, facilitando así su producción en serie.

El auge en la investigación en dispositivos fotovoltaicos basados en materiales orgánicos ha crecido rápidamente en los últimos años. Ching Tang [6] en 1986 fabricó el primer dispositivo orgánico fotovoltaico con una eficiencia de 1%. En los primeros años del presente siglo se continuó el desarrollo de otros dispositivos orgánicos, variando arquitectura, el tamaño de las moléculas e investigando nuevas combinaciones entre los materiales activos hasta que en el 2018 fueron reportadas celdas fabricadas por Che *et al* de alrededor de 15% de eficiencia [7], en agosto del mismo año celdas orgánicas con una eficiencia del 17.3% [8] y actualmente se han reportado dispositivos que sobrepasaron los 18% de eficiencia [9].

Justificación

Capas nanoestructuradas de ZnO han sido presentadas como una alternativa para solucionar la dificultad en la extracción de carga, ya que poseen una mayor movilidad de carga en comparación con la que existe en los semiconductores orgánicos y que además, incrementan el área de contacto con la capa activa asegurando así una mayor cantidad de portadores de carga extraídos del dispositivo [10].

Lim *et al.* [11] estudiaron los efectos que se presentan según la morfología del ZnO (películas, nanopartículas y nanoalambres) como intercapa entre el ánodo y la capa activa. La configuración con nanoalambres mostró un mayor incremento en la recolección de electrones mejorando así la eficiencia del dispositivo alcanzando 8.38 %.

Identificar los mecanismos de transporte y recombinación que afectan la generación de energía en las CSO es de gran interés. Estos mecanismos están estrechamente relacionados con los métodos de fabricación y es de suma importancia identificarlos y tomarlos en cuenta en el diseño de las interfases entre las capas que conforman las celdas. Además, evitar dichos mecanismos de recombinación permite incrementar los parámetros fotovoltaicos y con estos la eficiencia de los dispositivos [12].

Sin embargo, son aún escasos los trabajos en los que se discuten los mecanismos de transporte dentro de dispositivos nanoestructurados, por ejemplo, el trabajo de Yang y Forrest [13], en el cual se utiliza un modelo dinámico computacional (*dynamical Monte Carlo model*) para simular la generación, el transporte y la interacción de los excitones y los portadores de carga en celdas solares orgánicas con diferentes morfologías a nanoescala utilizando diferentes parámetros como la movilidad de los portadores y sus interacciones electrostáticas a través de la unión entre el material donador y aceptor, lo cual es de fundamental interés para mejorar la eficiencia de celdas solares orgánicas nanoestructuradas.

Capítulo 2

Objetivos

Objetivo general

Identificar los mecanismos de transporte y recombinación de carga a partir de la fabricación y caracterización de celdas solares orgánicas nanoestructuradas.

Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar capas nanoestructuradas de ZnO para utilizarlas en celdas solares orgánicas.
2. Fabricar celdas solares y caracterizarlas estructural, óptica y eléctricamente para estudiar la influencia de las estructuras de ZnO en el desempeño de los dispositivos.

Capítulo 3

Fundamentos

3.1. La celda fotovoltaica

Las celdas fotovoltaicas son dispositivos que transforman la energía solar en energía eléctrica. Esto sucede cuando al incidir luz sobre el dispositivo, los electrones son excitados pasando a niveles energéticos más altos lo que les permite ser transportados al ser sometidos a una fuerza electro motriz, generando una corriente eléctrica. A este fenómeno se le conoce como efecto fotovoltaico.

Estos dispositivos están constituidos principalmente por la unión de dos materiales semiconductores, uno tipo p , que posee una mayor concentración de cargas positivas por lo que conduce preferentemente huecos y uno tipo n el cual posee mayor concentración de cargas negativas y conduce preferentemente electrones. A esta unión se le conoce comúnmente como *unión $p-n$* y es en la que están basados los diodos semiconductores [14]. Dicha unión de materiales con concentración de carga distinta, es la responsable de la separación y el posterior transporte de carga en la celda solar.

La conversión de energía en las celdas fotovoltaicas consiste en una serie de diferentes procesos físicos. Primero, la absorción de la luz seguido de la generación de un par electrón-hueco (excitón); posteriormente, la disociación del excitón en electrones y huecos por el campo eléctrico generado dentro de la estructura del dispositivo para ser transportados en direcciones específicas y extraídos en forma de corriente eléctrica [15].

Como cualquier dispositivo convertidor de energía solar, las celdas fotovoltaicas son diseñadas de tal manera que sean capaces de aprovechar la mayor cantidad de energía que llega a la superficie terrestre en forma de radiación electromagnética desde las reacciones de fusión que ocurren constantemente en el sol [5].

Sin embargo, no todo el espectro solar es utilizado para este fin. Cuando la luz llega a la atmósfera, comienza a interactuar con los átomos y moléculas que la conforman (como el bióxido de carbono y el vapor de agua) las cuales absorben parte de la energía acotando así la radiación útil a solo una fracción del espectro solar. A esta sección del espectro (Figura 3.1) se le conoce como condiciones AM 1.5 (*Air Mass 1.5*) que son las condiciones estándar de caracterización utilizadas para estudiar el desempeño de las celdas fotovoltaicas sobre la superficie de la tierra, a nivel del mar y que equivale a una intensidad de 1000 W/m^2 [16].

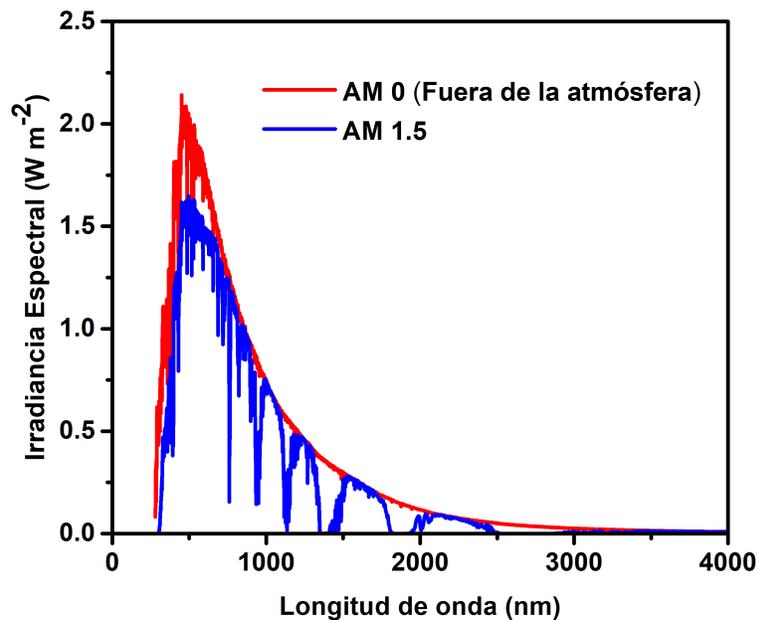


Figura 3.1: Espectro de radiación solar. Condiciones AM 0 (rojo), intensidad fuera de la atmósfera terrestre, y AM 1.5 (azúl), intensidad sobre la superficie de la tierra a nivel del mar. Datos de U.S. Department of Energy (DOE)/NREL/ALLIANCE.

Las celdas de silicio monocristalino y policristalino son los dispositivos más comunes dominando en el mercado y que han alcanzado un amplio desarrollo, innovación y aplicación. Sin embargo, a lo largo de los años y con un mayor entendimiento de los fenómenos físicos que toman lugar dentro de los dispositivos, diferentes tipos de tecnologías fotovoltaicas han sido desarrolladas para diferentes aplicaciones.

La Figura 3.2 muestra las diferentes generaciones que han surgido en tecnología fotovoltaica. La primera generación, también conocida como celdas de unión sencilla o *single junction solar cells*, son los dispositivos basados en obleas de silicio mono y poli cristalino con espesores de entre 170 y 250 micrómetros. La segunda generación, caracterizada por implementar novedosos métodos para el depósito de capas delgadas y ultra delgadas (*thin-films technology*), desde algunos nanómetros hasta decenas de micrómetros, utiliza principalmente silicio amorfo ($a-Si$), telurio de cadmio/sulfuro de cadmio ($CdTe/CdS$), seleniuro de cobre indio galio ($CIGS$), etc. La tercera generación, de la cual forman parte las celdas solares orgánicas, tiene como propósito desarrollar dispositivos de alta eficiencia y potencial de estabilidad, continua usando la tecnología de capas delgadas de la segunda generación pero implementando novedosos materiales como los polímeros semiconductores y colorantes orgánicos para disminuir los costos de producción.

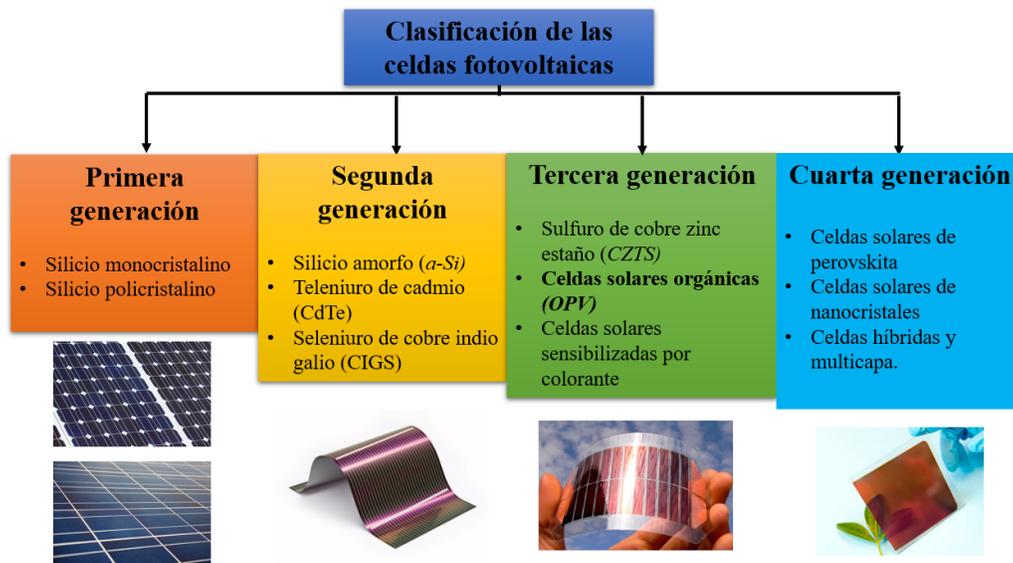


Figura 3.2: Generaciones de tecnologías fotovoltaicas (adaptada de [17]).

Por último se consideran tecnologías fotovoltaicas de cuarta generación aquellas que implementan nanocristales, celdas solares de perovskita y dispositivos híbridos y multicapa. [18].

Las celdas solares orgánicas destacan de este grupo ya que son potencialmente un método fácil y barato de transformar la energía del sol en electricidad. Los materiales orgánicos utilizados para su fabricación pueden poseer un bajo costo de síntesis y tienen un fácil manejo durante su producción. Al tener gran solubilidad en una amplia gama de solventes y procesabilidad a temperatura ambiente, se pueden utilizar como tintas de impresión en la producción *roll-to-roll* de los dispositivos sobre sustratos flexibles, además de que ya han alcanzado valores de eficiencia comercialmente aceptables [19]. Los esfuerzos para mejorar la estabilidad de las CSO han dejado varias estrategias útiles para considerar durante el diseño y la fabricación de los dispositivos, las cuales podrían garantizar la futuro escalamiento de su producción y entrada de las celdas solares orgánicas al mercado fotovoltaico [20].

3.2. Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos son materiales basados en átomos de carbono con enlaces π -conjugados los cuales presentan propiedades semiconductoras. Estos materiales son comúnmente moléculas enlazadas por fuerzas de Van der Waals lo cual les confiere flexibilidad, ligereza y fácil procesabilidad [21].

Desde principios de los 80's una gran variedad de materiales orgánicos, conductores y semiconductores, han sido reportados y utilizados para el desarrollo de diversas tecnologías de bajo costo. Los investigadores en el área han desarrollado un novedoso concepto alrededor del uso de estos materiales para la electrónica flexible y de bajo costo. Actualmente, los materiales orgánicos son parte de la electrónica y optoelectrónica cotidiana en dispositivos como *organic light emitting diodes* (OLED's), *organic thin-film transistors* (OTFT's), así como en las CSO [22].

Análogamente a los semiconductores inorgánicos, electrones al ser excitados pasan de un nivel de menor energía a uno de mayor energía. En los semiconductores orgánicos

a estos niveles de energía se les conoce como *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) y el *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), que corresponderían a las bandas de valencia y conducción, respectivamente, de un material inorgánico y que por lo tanto, la diferencia entre las energías de estos niveles corresponde al *band gap*. Estos sistemas π -conjugados están formados por átomos de carbono con hibridación sp^2 los cuales poseen 3 enlaces fuertes σ entre sus átomos vecinos. Los orbitales π restantes poseen estados electrónicos localizados y pueden pasar entre dos estados energéticos diferentes, de enlace y de antienlace, así que cuando un electrón pasa a un nivel de más alta energía, del estado de enlace (HOMO) al de antienlace (LUMO), la molécula en sí esta siendo excitada a un nivel más energético y los electrones en el LUMO son capaces de ser transportados a lo largo de la estructura molecular del material [23]. A pesar que dichos términos fueron acuñados para explicar el comportamiento de una sola molécula, también han sido utilizados exitosamente para la descripción de los fenómenos físicos de los materiales en bulto.

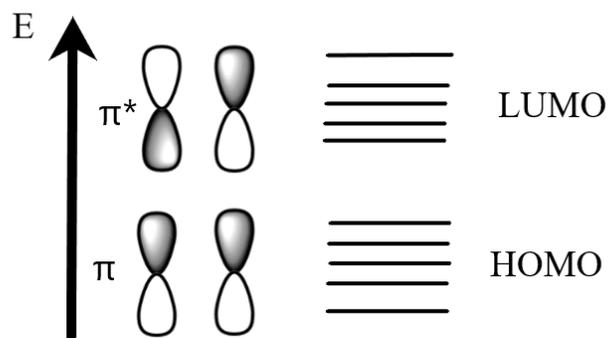


Figura 3.3: Niveles HOMO/LUMO de un semiconductor orgánico (adaptado de la Ref [21]).

Según su peso molecular, los semiconductores orgánicos se pueden categorizar como polímeros y oligómeros o moléculas pequeñas. En la electrónica orgánica se le refiere comúnmente al semiconductor tipo p (usualmente un polímero) como el material donador de electrones y, al material tipo n (moléculas pequeñas), como el aceptor

de electrones. Esto se debe a que el material *p* es el principal encargado de absorber la luz y producir portadores de carga que posteriormente pasarán (serán "donados") al material tipo *n* para su extracción del dispositivo. En la Figura 3.4 se encuentran algunos de los semiconductores orgánicos más utilizados para la fabricación de CSO. En la estructura de estos materiales se pueden observar los dobles enlaces conjugados, responsables de la aparición de los niveles HOMO y LUMO y por tanto de las propiedades semiconductoras. En la siguiente sección se describirá más a detalle los procesos de generación y separación de carga así como los semiconductores orgánicos utilizados en este trabajo.

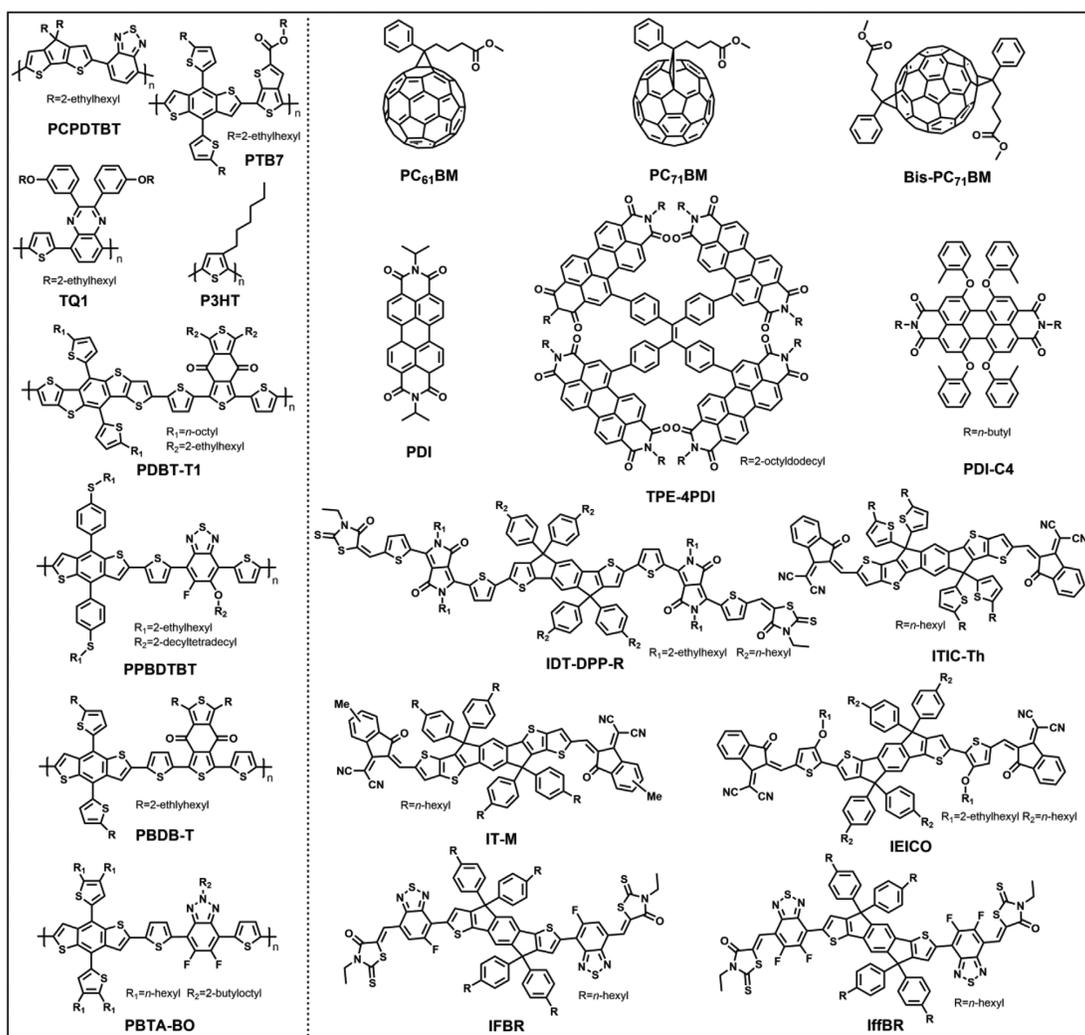


Figura 3.4: Algunos semiconductores orgánicos, donores (lado izquierdo de la línea punteada) y aceptores (lado izquierdo de la línea punteada) utilizados en CSO. Imagen tomada de [24].

3.3. Principios operacionales

3.3.1. Generación y separación de carga

A partir de la absorción de luz y a consecuencia del efecto fotovoltaico, los electrones en las moléculas son excitados y pasan del nivel HOMO al LUMO. Debido a las bajas constantes dieléctricas que tienen los semiconductores orgánicos de entre 3-4, (para el $Si \sim 11$), el electrón del LUMO y el respectivo hueco en el HOMO permanecen enlazados por una fuerte atracción coulombica. A este par electrón-hueco se le llama excitón.

La energía que mantiene unido el excitón sobrepasa la energía térmica $k_B T$ (a temperatura ambiente aproximadamente 25 meV) haciendo más difícil la separación de electrones de huecos para que puedan ser extraídos del dispositivo antes de que ocurra la recombinación (comparados con las celdas de silicio las cuales generan portadores de carga libres ya que las energías de los excitones son de alrededor de 20 meV) [25].

Con el objetivo de obtener portadores de carga libres, el excitón debe encontrar un punto donde disociarse. Para esto, el excitón migra desde el material donador (material tipo p que es donde comúnmente hay más absorción de luz y generación de excitones) hacia la interfaz con el material aceptor (tipo n). Para que esto sea posible, la longitud de difusión del par debe ser, cuando menos, igual al espesor de la película de material; de otra manera, el electrón recombinaría con el hueco antes de ser separados. En los CSO con heterounión de volumen (ver 3.4), la distancia mínima que el portador de carga necesita recorrer debe ser al menos de la magnitud de los dominios de los materiales de la heterounión. Tang *et al* [6], demostraron que la unión de dos materiales orgánicos con una correcta alineación de bandas logra una buena separación de carga aumentando la eficiencia en celdas solares. Para lograr esto, el valor de la diferencia entre los niveles LUMO de ambos materiales debe ser mayor que la energía que une al par electrón-hueco.

Una vez que el excitón alcanza la interfaz, el proceso de transferencia de carga es llevado a cabo. El electrón del excitón debe pasar a un estado libre, que puede ser el

LUMO del material aceptor. Sin embargo, aun así, existe cierta atracción electrostática entre el hueco y el electrón, siendo esta solo una separación espacial del orden del tamaño de las moléculas ($0.5 \text{ nm}-1 \text{ nm}$) [26]. A este estado intermedio se le conoce como estado de transferencia de carga (CTS por sus siglas en inglés), Figura 3.5, y es un estado crítico ya que, al estar más juntos el electrón y el hueco, la probabilidad de recombinación aumenta [27]. La total separación de los portadores es entonces alcanzada con ayuda del campo eléctrico interno, derivado por la misma unión $p-n$.

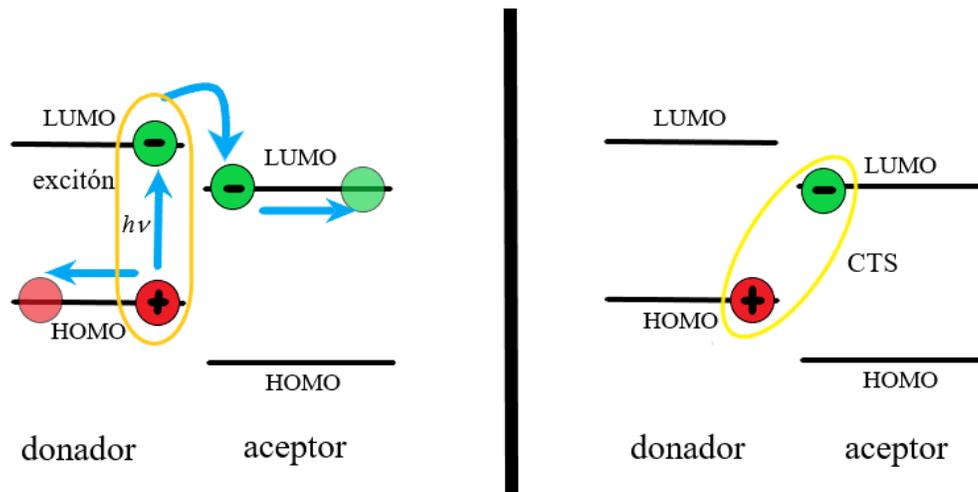


Figura 3.5: Generación y separación de carga. En este tipo de diagramas se ilustran los niveles energéticos de los materiales sin tomar en cuenta el alineamiento del nivel de Fermi, por lo que no se visualiza el doblamiento de banda originado por la unión $p-n$ (adaptado de la Ref[26]).

3.3.2. Transporte y extracción de carga

Para que los portadores de carga generados por la disociación del excitón sean extraídos, estos deben viajar a los electrodos para ser recolectados dentro de sus respectivos tiempos de vida. Los electrones deben alcanzar el cátodo para ser extraídos y, similarmente, los huecos deben viajar hacia el ánodo. Para esto, existen dos principales mecanismos de transporte: la corriente de arrastre y la corriente de difusión [21].

La corriente de arrastre es generada debido a la diferencia de potenciales dentro del dispositivo. Esta diferencia de potencial interno es conocida como potencial in-

terconstruido (V_{bi}) y es uno de los principales factores que determinan el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el cual será detallado en la siguiente sección. El V_{bi} es generado mayormente por la diferencia entre las funciones de trabajo de los electrodos, generalmente una función de trabajo grande para el ánodo y una mas baja para el cátodo; así como por la diferencia de concentración de carga que genera la unión $p-n$ entre ambos materiales. Al aplicar un potencial externo, el campo eléctrico interno es modificado y por lo tanto, la corriente de arrastre cambia.

El otro mecanismo de transporte, la corriente de difusión, consiste en la difusión de portadores debido a los gradientes de concentración de carga dentro de la celda solar. Como la concentración de huecos y electrones es mayor en la interfaz $p-n$, los portadores recién disociados comienzan a difundirse por el gradiente de concentración hacia sus respectivos electrodos. Cuando el campo eléctrico interno es grande, la corriente de arrastre domina el transporte de carga; mientras que la corriente de difusión domina cuando el potencial externo modifica suficientemente el campo eléctrico interno haciéndolo pequeño (casi cero) [21].

Para poder tener una buena eficiencia de extracción de carga, es necesario tener una unión electrodo-semiconductor de baja resistencia o contacto óhmico. Esto quiere decir que la barrera de potencial formada entre ambos materiales es mínima, permitiendo la conducción en ambas direcciones [28]. Para esto, la función de trabajo del cátodo debe estar lo mas cerca posible del nivel LUMO del aceptor y, a la vez, la función de trabajo del ánodo debe aproximarse al nivel HOMO del donador para la extracción de electrones y huecos respectivamente como se muestra en la Figura 3.6.

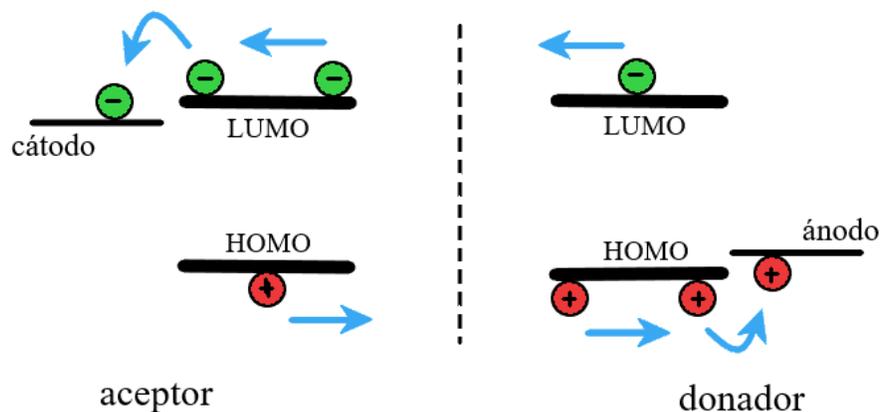


Figura 3.6: Extracción de portadores de carga del dispositivo. Alineación ideal de las funciones de trabajo de los electrodos.

En la Sección 3.4.3, las características de los contactos óhmicos son descritas a profundidad utilizando diagramas de banda más detallados.

3.4. Arquitectura de la celda solar orgánica

A lo largo del desarrollo tecnológico de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos, diversas arquitecturas han sido propuestas para incrementar la generación, separación y extracción de carga, evitar recombinación, disminuir la degradación de los materiales, y por tanto, mejorar el *performance* del dispositivo.

A continuación, los principales componentes que forman parte de los dispositivos fabricados son detallados, así como las características de los materiales utilizados en esta investigación.

3.4.1. Capa activa (heterounión de volumen BHJ)

La capa activa esta conformada por la unión de los materiales donador y aceptor y es la responsable del proceso de fotogeneración y separación de la carga. La unión de estos materiales con propiedades eléctricas distintas crea un doblamiento de bandas debido a la alineación de los niveles de Fermi para alcanzar el equilibrio.

El doblamiento de bandas genera una barrera de potencial entre ambos materiales la cual los portadores deben ser capaces de cruzar para ser extraídos. Este potencial puede ser modificado al aplicar un potencial externo y es uno de los responsables de la separación de carga. El área de la interfaz entre los materiales es el sitio donde se lleva a cabo la disociación de carga; es por eso que a lo largo de los años se han propuesto diferentes configuraciones para mejorar estos procesos [29].

A mitad de la década de los 90's surgió una propuesta innovadora para aumentar el área de contacto entre los materiales, formando así un arreglo a nanoescala de interfaces para la disociación de excitones fotogenerados en portadores de carga libres donde además, al haber una menor distancia entre los materiales favorece al excitón que, dentro de su tiempo de vida, debe alcanzar la interfaz para la separación de los portadores, la heterounión de volumen o *bulk heterojunction* (BHJ por sus siglas en inglés) [30]. La BHJ es formada mezclando ambos materiales, donador y aceptor, en una solución que posteriormente es depositada sobre el substrato para formar una película delgada (típicamente entre 100 y 200 *nm* de espesor) por medio de una técnica llamada *spin coating*, comúnmente utilizada para la fabricación de películas delgada, entre otras técnicas de deposición.

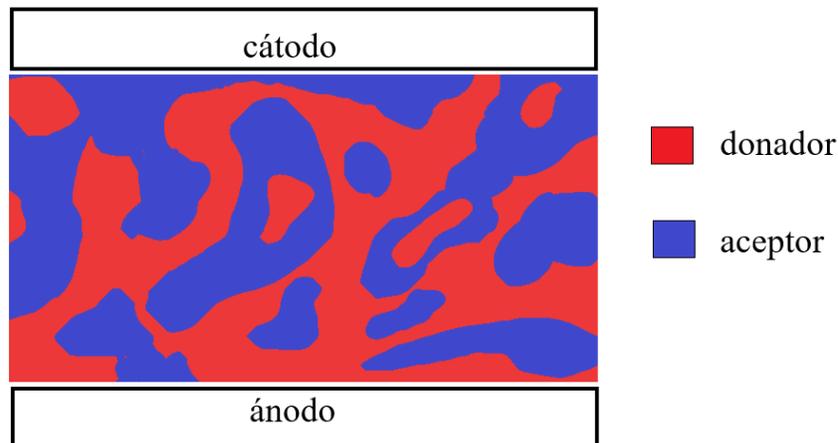


Figura 3.7: Diagrama simple representativo de la heterounión de volumen (BHJ). Los demás componentes necesarios para el funcionamiento de un dispositivo son presentados en las siguientes secciones.

PTB7-Th

Uno de los materiales donadores más utilizados en aplicaciones fotovoltaicas es el ya bien estudiado *poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)* (P3HT). Sin embargo, otros copolímeros se han desarrollado y utilizado en dispositivos que han alcanzado a sobrepasar la eficiencia alcanzada por aquellas basadas en P3HT como donador ($\sim 5.4\%$) [31, 32].

El copolímero *poly([2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3'-b]dithiophene/3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl)* o PTB7-Th es una variante mejorada del polímero *polythieno[3,4-b]-thiophene-co-benzodithiophene* o PTB7 que fue sintetizado y utilizado por primera vez por Liao *et al* en 2013 [33] en celdas solares con metafullerenos como material aceptor y comparado con su antecesor PTB7 presentando una mayor movilidad de carga y estabilidad.

Ambos polímeros donadores pertenecen a la familia PTB los cuales fueron desarrollados con el propósito de encontrar alternativas de materiales con un *band gap* pequeño (entre 1 eV y 2 eV), lo cual es indispensable para este tipo de dispositivos ya que garantiza que el material será capaz de absorber una mayor cantidad del espectro solar. El PTB7-Th tiene un nivel HOMO de 5.12 eV y un LUMO de 3.60 eV. Posee un rango de absorción mayor al del PTB7 [34] y se han alcanzado eficiencias mayores al 10 % en dispositivos basados en este material como donador [35].

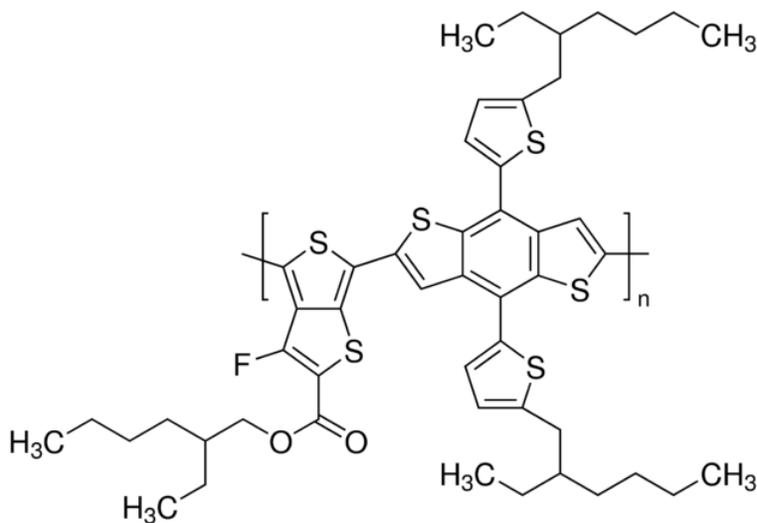


Figura 3.8: Estructura molecular del PTB7-Th (imagen tomada de [36]).

PC₇₁BM

Desde los comienzos del desarrollo de la tecnología orgánica, los derivados de fullerenos han sido ampliamente utilizados como materiales tipo n. El *[6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester* (PC₆₁BM) es el material más representativo utilizado en la electrónica orgánica y específicamente en la solar fotovoltaica y ha sido estudiado principalmente en celdas solares orgánicas combinado con P3HT [37, 38].

Existen otros derivados de fullerenos como el indene-C₆₀ bisadduct (ICBA) el cual se ha demostrado mejora los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos [39]. Un material análogo al PC₆₁BM que ha mejorado la eficiencia de los dispositivos es el *[6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester* (PC₇₁BM) el cual posee una mayor absorción óptica a longitudes de onda dentro del rango visible comparado con el PC₆₁BM debido a su asimetría molecular [40]. Siendo un material con mayor habilidad para aceptar y transportar electrones, es comúnmente utilizado en combinación con polímeros de alta capacidad donadora como el PTB7 y PTB7-Th [41]. El PC₇₁BM tiene un nivel HOMO de ~ 6.0 eV y un LUMO de ~ 3.9 eV [42].

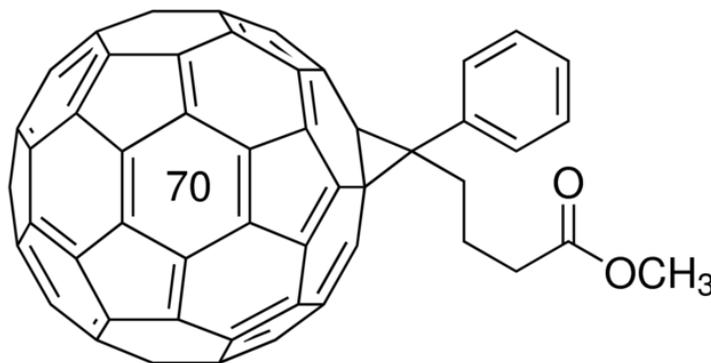


Figura 3.9: Estructura molecular del PC₇₁BM (imagen tomada de [43]).

3.4.2. Intercapas para el transporte de portadores de carga

Ya que los semiconductores orgánicos contienen varios grados de desorden, las interfaces entre la capa activa y los contactos suelen ser sitios de recombinación de carga [44]. Por ejemplo, en dispositivos de semiconductores inorgánicos cristalinos se suelen seleccionar materiales los cuales posean constantes de red similares; esto

disminuye la cantidad de imperfecciones, como vacancias y dislocaciones, que fungen como potenciales sitios de recombinación de carga, mejorando así los procesos de extracción [45].

En dispositivos orgánicos se utilizan capas para el transporte de carga entre la capa activa y los electrodos. Estas capas pueden ayudar a alinear el nivel LUMO del aceptor con la función de trabajo del cátodo y el HOMO del donador con la función de trabajo del ánodo para la extracción de electrones y huecos respectivamente, así como pasivar las interfaces entre los materiales activos y sus respectivos electrodos [44].

Varios materiales inorgánicos se han utilizado con este propósito, como el NiO [46]. Sin embargo, las técnicas para el depósito de estos materiales requieren de altos vacíos y temperaturas altas, las cuales dificultan los procesos de impresión de los dispositivos orgánicos. Por esta razón, diversos materiales orgánicos solubles en alcoholes y agua han sido utilizados como capa de transporte de huecos o *hole transport layer* (HTL) y como capa de transporte de electrones o *electron transport layer* (ETL) [44].

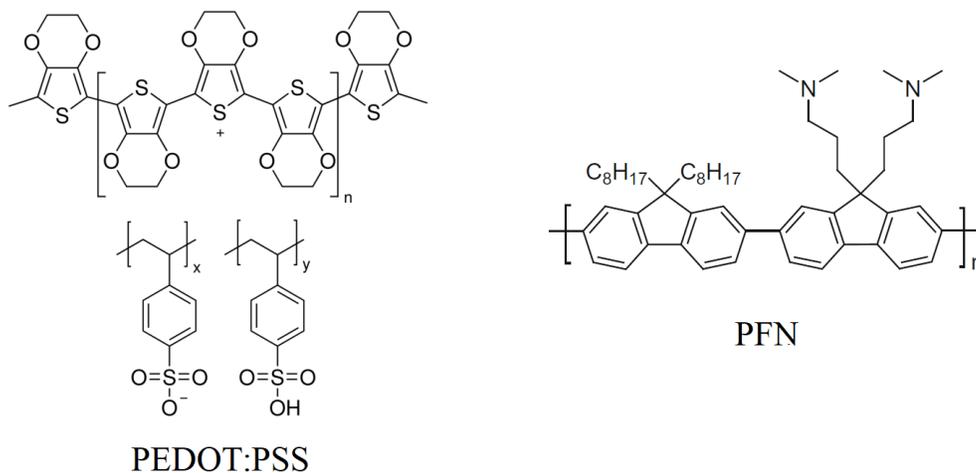


Figura 3.10: Estructura molecular del PEDOT:PSS (HTL) y del PFN (ETL) (adaptado de [47] y [21]).

El material más ampliamente utilizado como HTL es el *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)* (PEDOT:PSS) el cual posee una gran solubilidad en agua y estabilidad [48] al igual que el *poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]* (PFN) que es soluble en alcohol, utilizado comúnmente como ETL [49]. Estas películas suelen tener espesores aún más pequeños que el de la capa activa según el material. Las películas de PEDOT:PSS típicamente tienen espesores de entre 40 y 80 *nm* mientras que las películas de PFN suelen tener < 10 *nm* de espesor.

Ambos materiales, además de disminuir las imperfecciones de las interfaces, crean un efecto dipolo debido a su estructura molecular y a la interacción con los materiales de la capa activa, generando una recolección de carga selectiva [50, 51].

ZnO como capa de transporte de electrones

El ZnO es un material inorgánico semiconductor tipo *n* prometedor para aplicaciones en optoelectrónica debido a la alta movilidad de electrones, baja absorción de luz en el espectro visible y buena estabilidad en el medio ambiente [52]. Además, ha sido ampliamente estudiado para aplicaciones fotovoltaicas de bajo costo como ETL. Su baja toxicidad, comparándolo con otros semiconductores II-VI, le permite ser sintetizado con técnicas que no requieren altas temperaturas ni atmósferas controladas, como el método hidrotermal, incluso a grandes escalas [53, 54].

El *band gap* de ZnO, de ~ 3.37 eV, le confiere transparencia; al tener una fuerte absorción en la región UV del espectro electromagnético hasta ~ 370 nm, el ZnO también sirve como una capa protectora para la capa activa [55]. También posee un alineamiento apropiado de sus niveles energéticos con los del PC₇₁BM permitiendo la recolección de electrones y bloqueando los huecos provenientes del material donador, garantizando una mejor extracción de carga [52].

Diversas morfologías de películas del ZnO han sido propuestas y estudiadas para ser utilizadas como ETL's en celdas solares orgánicas, cada una presentando características propias que mejoran el desempeño de los dispositivos [53]. Películas delgadas, nanoalambres y otras estructuras nanométricas han llamado la atención debido a las

ventajas que presentan como la fácil recolección y bloqueo de carga y el atrapamiento de luz consecuencia de la reflexión dentro de las mismas estructuras mejorando los efectos ópticos en la capa activa [11].

3.4.3. Contactos óhmicos metal-semiconductor

Como ya se abordó en la Sección 3.3.2, es necesario tener contactos de baja resistencia para poder extraer la carga de una manera eficiente. La implementación de contactos óhmicos esta basada en la teoría de uniones metal-semiconductor de Mott y Schottky desarrollada en 1938 [56, 57] y consisten en uniones no rectificadoras que permiten la conducción en ambas direcciones entre el metal y el semiconductor; en otras palabras, la corriente a través de la unión, idealmente, es una función lineal del voltaje aplicado [28].

Al poner en contacto ambos materiales, al igual que en la unión $p - n$, los niveles de Fermi tienden a alinearse buscando el equilibrio. Para el caso de la unión de un metal con un semiconductor tipo n , en que la función de trabajo del metal (W_m) sea menor que la función de trabajo del semiconductor (W_s) (Figura 3.11 (a)), los electrones del metal pueden difundir en el semiconductor creando una zona de carga espacial donde existe una mayor concentración de electrones. Si un voltaje positivo es aplicado en el metal, los electrones del semiconductor pueden fluir hacia el metal sin barrera de potencial que se oponga. Si el voltaje positivo ahora es aplicado en el semiconductor, la barrera efectiva ϕ_b (Figura 3.11 (b)) que los electrones deben cruzar, es esencialmente pequeña, lo cual no representa gran obstáculo [28].

En el caso de la unión entre un semiconductor tipo p y un metal, con $W_m > W_s$, los electrones del semiconductor fluyen al metal dejando detrás estados vacíos o huecos a los cuales pueden fluir fácilmente los electrones del metal al aplicarse un voltaje negativo, lo cual representa el movimiento de los huecos en el semiconductor hacia el metal. Al aplicarse el voltaje negativo en el semiconductor, los electrones son inyectados hacia el metal, lo que análogamente es el movimiento de los huecos del metal hacia el semiconductor a través del potencial efectivo ϕ_b [28].

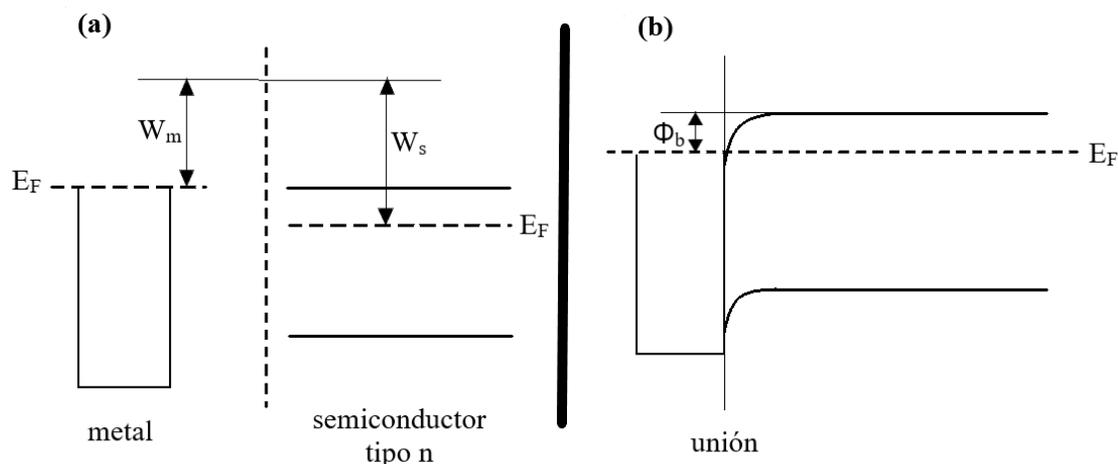


Figura 3.11: Diagrama de bandas ideal de una unión óhmica metal-semiconductor tipo n (adaptado de [28]). Antes del contacto (a) y después del contacto (b).

En los dispositivos fabricados en este trabajo, se utilizaron dos tipos de materiales como contactos, la aleación eutéctica *Field's metal* (FM) y el óxido semiconductor *Indium Tin Oxide* (ITO) desempeñándose como cátodo o ánodo según la estructura de la celda solar (ver Sección 3.4.4).

Field's metal

El *Field's metal* (FM) es una aleación eutéctica constituida por Bi/In/Sn (32.5 %, 51 %, 16.5 %) con un punto de fusión de 62°C [58] lo cual le permite ser depositado sobre los dispositivos por técnicas simples, como el *drop casting*, bajo una atmósfera normal de laboratorio [59]. Tiene una función de trabajo de ~ 4.2 eV [60] y una resistividad eléctrica de $5.2 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ [61].

Indium tin oxide

El óxido de indio dopado con estaño o *indium tin oxide* (ITO) es el contacto transparente más utilizado en celdas solares orgánicas y demás dispositivos optoelectrónicos [62, 63]. El ITO es un óxido de alta conductividad el cual es depositado sobre vidrio y otros substratos flexibles [64], posee una función de trabajo de ~ 4.7 eV y una resistividad eléctrica de $\sim 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [65].

3.4.4. Estructura de los dispositivos

A continuación, se presentan los esquemas estructurales de los dispositivos fabricados, así como el alineamiento energético de los materiales utilizados en cada caso.

La figura 3.12(a) representa un dispositivo con estructura invertida, siendo el ITO y el FM cátodo y ánodo respectivamente y la capa de nanoalambres de ZnO como ETL. Los dispositivos fabricados con esta estructura presentan mayor estabilidad y resistencia a la degradación [65]. El ITO, al funcionar como cátodo y el cual debe tener una función de trabajo menor que la del ánodo, no queda expuesto al medio ambiente, disminuyendo así los procesos de corrosión del contacto. Además, debido a que en esta estructura el PEDOT:PSS no está en contacto con el ITO, se evita la difusión de átomos de indio en la capa activa, resultado de la lixiviación del ITO por la acidez de la solución de PEDOT:PSS [66].

La estructura de una celda solar con estructura convencional se muestra en la Figura 3.12(b). En este caso, el principal propósito de la capa ultra delgada de ZnO es pasivar la interfaz entre la capa de PEDOT:PSS y el ITO, evitando así procesos de degradación del dispositivo debido a la difusión de átomos de indio. Se utilizó una capa de PFN como ETL entre la capa activa y el cátodo el cual, en este caso, es el FM.

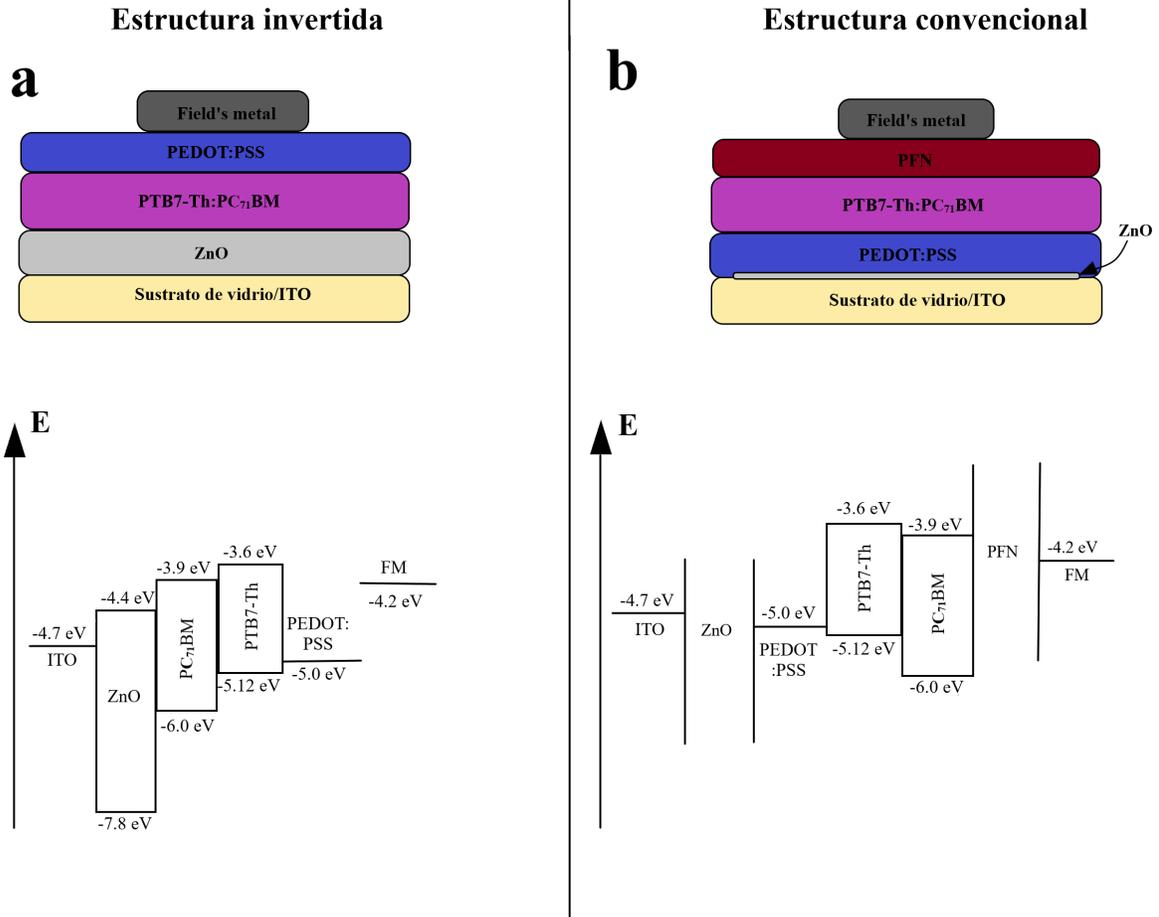


Figura 3.12: Estructura de los dispositivos fabricados y diagrama de niveles energéticos de los materiales. Estructura invertida con nanoalambres de ZnO como ETL (a) y estructura convencional con capa ultra delgada de ZnO para pasivar la interfaz entre el electrodo y la película de PEDOT:PSS (b).

3.5. Características J-V

Como cualquier otro dispositivo eléctrico, la caracterización de la celda solar se lleva a cabo analizando su curva de densidad de corriente *versus* voltaje (J-V) bajo iluminación. La Figura 3.13 muestra el comportamiento ideal de una celda solar.

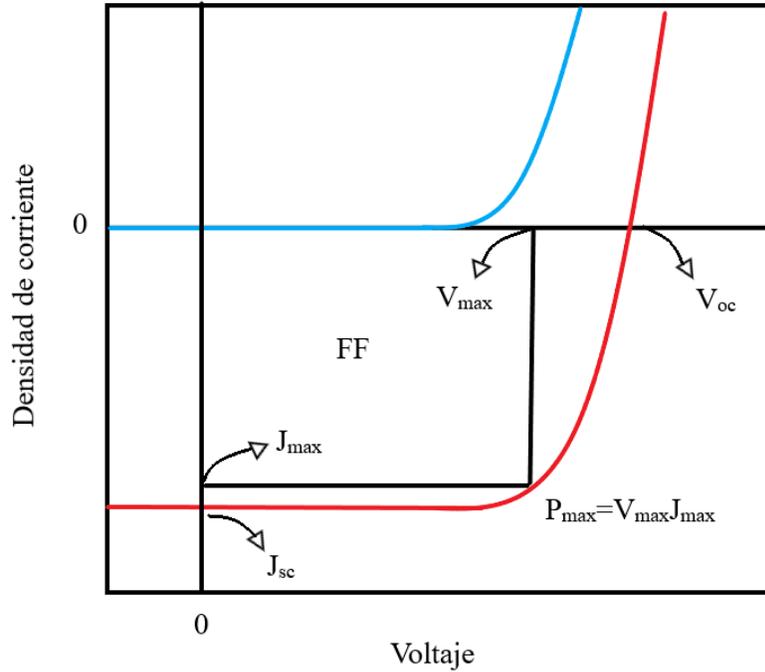


Figura 3.13: Curva J-V ideal de una celda solar. En oscuridad (curva azul) y bajo iluminación (curva roja).

La eficiencia de conversión energética (η) es la relación entre la máxima potencia alcanzada por el dispositivo, $P_{max} = J_{max}V_{max}$, y la potencia incidente, la cual se considera 100 mW/cm^2 en condiciones AM1.5.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (3.1)$$

Un parámetro utilizado para describir la calidad de las características J-V es el factor de llenado (FF) el cual es la relación entre el área formada por el producto de la corriente de corto circuito (J_{sc}) y el V_{oc} con P_{max} .

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}}. \quad (3.2)$$

Utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2, podemos definir η como

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_{in}}. \quad (3.3)$$

Mientras mas grande sea P_{max} , mayor será el FF y por lo tanto η . Los principales factores que afectan al FF son la resistencia en serie R_s y la resistencia en paralelo R_p , las cuales están relacionadas respectivamente con la resistencia de contacto entre los componentes del dispositivo y con las corrientes de fuga entre ambos electrodos, por lo que se espera que R_s tenga un valor bajo y R_p un valor alto tanto como sea posible.

Con el objetivo de optimizar el desempeño de la celda, el V_{oc} y la J_{sc} también necesitan ser mejorados. J_{sc} es la corriente presente cuando el voltaje aplicado es cero y esta determinada por la cantidad de portadores de carga que son generados, separados y recolectados por los electrodos. La J_{sc} se puede mejorar utilizando materiales con *band gap* pequeño, altos coeficientes de absorción y buena movilidad de carga [21].

Por otro lado, los factores que afectan al V_{oc} (voltaje al cual la densidad de corriente es cero) pueden ser variados. El máximo valor del V_{oc} en las CSO depende de la diferencia entre los niveles HOMO y LUMO del donador y aceptor. Sin embargo, es sabido que cuando existen otros mecanismos de transporte presentes como pérdidas por recombinación de carga, el V_{oc} depende de la corriente de saturación inversa (J_0) del diodo en oscuridad [27].

La curva J-V en oscuridad de la celda solar puede ser modelada utilizando la ecuación que representa un circuito eléctrico equivalente para poder encontrar los parámetros del diodo (Figura 3.14).

$$J = J_0 \left[\exp \left[\frac{(V - JAR_s)}{nk_B T} \right] - 1 \right] + \frac{V - JAR_s}{AR_p} \quad (3.4)$$

Resolviendo la ecuación 3.4 y considerando condiciones de circuito abierto, se encuentra una relación para el V_{oc} ,

$$V_{oc} = nk_B T \ln \left[\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 - \frac{V_{oc}}{J_0 AR_p} \right] \quad (3.5)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura y n el factor de idealidad. Los valores de J_0 y n dependen de las características de las uniones metal/semiconductor y semiconductor/semiconductor, así como de los tipos de mecanismos de recombinación de carga presentes en el dispositivo.

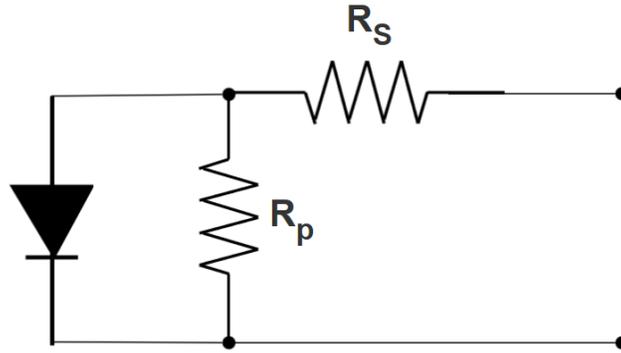


Figura 3.14: Circuito eléctrico equivalente.

3.6. Mecanismos de transporte y recombinación

Como ya se abordó en la Sección 3.3.2, los portadores de carga son transportados por mecanismos de arrastre y difusión a través del dispositivo hasta llegar a sus respectivos electrodos, sin embargo, otros mecanismos deben ser considerados para el buen entendimiento del fenómeno.

En la ecuación 3.4, la cual representa el comportamiento general de un diodo no ideal, J_0 está relacionado con las corrientes de difusión y recombinación de portadores de carga minoritarios en regiones neutras de ambos lados de la unión, fuera de la zona de carga espacial donde los portadores no han alcanzado la interfaz por lo que el factor de idealidad n es igual a 1 [67].

Sin embargo, los semiconductores orgánicos poseen una gran distribución de estados localizados resultado de la alta concentración de impurezas que presentan. Los estados localizados son aquellos que se encuentran dentro del *band gap* y son los responsables de rutas alternas de recombinación no radiativa [27]. Dependiendo de los materiales y de la arquitectura del dispositivo, uno o varios mecanismos de recombinación se pueden presentar a la vez.

Cuando la recombinación ocurre en la zona de carga espacial debido a la inyección de carga, ambos tipos de portadores, minoritarios y mayoritarios, forman parte de la corriente de recombinación dominante. Este mecanismo de recombinación puede ser ya sea *band to band* (cuando $n = 1$) o bien asistido por estados de trampa (*trap assisted recombination*) [68], donde el valor de n se encuentra entre 1 y 2. Tomando en cuenta la dependencia con la temperatura, J_0 y la energía del *band gap* (E_g) se pueden relacionar como [27],

$$J_0 \propto \exp \left[\frac{-E_g}{nk_B T} \right]. \quad (3.6)$$

Sin embargo, cuando el valor de n se encuentra entre 1 y 2, no indica la presencia de solo un mecanismo de recombinación. No obstante, existen otros modelos muy útiles para identificar el mecanismo de recombinación predominante.

Otro fenómeno que puede afectar la recombinación es el tunelamiento de carga principalmente en la zona de carga espacial y en la interfaz entre los materiales. Rau *et al* [69] propusieron un modelo en el cual la recombinación de carga es favorecida por tunelamiento (*tunneling-enhanced recombination*) donde J_0 está dado por

$$J_0 \propto \exp \left[\frac{-E_a}{nk_B T} \right]. \quad (3.7)$$

La energía de activación (E_a) esta relacionada con la energía del band gap cuando la recombinación por tunelamiento ocurre en la zona de carga espacial de uno de los materiales de la capa activa. Cuando el tunelamiento toma lugar justo en la interfaz, *tunneling-enhanced interface recombination* (TEIR), el valor de E_a es igual a la altura de la barrera de potencial efectiva ϕ_b de la interfaz.

En la interfaz con los electrodos, el mecanismo de transporte dominante es la emisión termiónica. Esta teoría fue desarrollada por Bethe en 1942 [70] y es utilizada para describir el fenómeno de rectificación en diodos de unión metal/semiconductor (diodos tipo *Schottky*) y en uniones abruptas entre semiconductores, donde uno de los materiales posee un nivel de dopaje mucho mayor que el otro y ha sido utilizada también en uniones con materiales orgánicos [60, 71].

Bajo este mecanismo de transporte, J_0 esta definida como

$$J_0 = A^* T^2 \exp \left[\frac{-\phi_b}{k_B T} \right] \quad (3.8)$$

donde A^* es el coeficiente efectivo de Richardson ($120 \text{ A/cm}^2 \text{K}^2$).

Este mecanismo de transporte consiste en la superposición de dos flujos a través de la unión; la emisión termoiónica de electrones del metal que se inyectan en el semiconductor, y el flujo de electrones del semiconductor hacia el metal a través de una barrera de potencial ϕ_b , la cual puede ser modificada al aplicar un potencial externo [67].

Para poder determinar cual o cuales mecanismos de transporte y recombinación de carga, así como el sitio del dispositivo en el que están tomando lugar (en el volumen de los materiales, en la unión entre los materiales activos o en la interfaz con los contactos), se puede analizar la dependencia de J_0 y el factor de idealidad n con la temperatura.

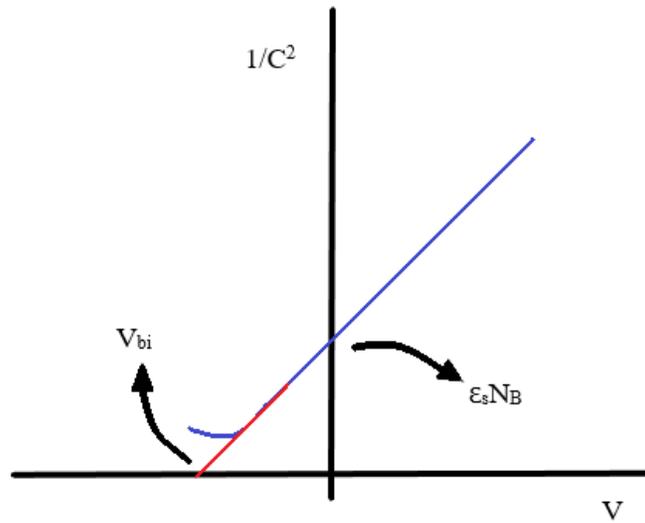
3.7. Características C-V

Analizar las características capacitancia-voltaje (C-V) es de gran utilidad para conocer parámetros fundamentales de la heterounión; como el potencial interconstruido V_{bi} , constantes dieléctricas de los semiconductores y concentraciones de carga.

Cuando la concentración de carga espacial es mayor de un lado de la unión, la relación entre la capacitancia y el voltaje se puede expresar como

$$\left(\frac{A}{C} \right)^2 = \frac{2(V - V_{bi})}{q\epsilon_s N_B} \quad (3.9)$$

donde A es el área de contacto, q la carga elemental del electrón, ϵ_s es la constante dieléctrica relativa y N_B la concentración de carga del semiconductor con menor concentración de portadores [28].

Figura 3.15: Características $1/C^2$ vs. V

Para determinar dichos parámetros, comúnmente se estudian las características $1/C^2$ vs. V (Figura 3.15), donde la intersección con el eje vertical es inversamente proporcional al producto $\epsilon_s N_B$ y el V_{bi} corresponde a la intersección con el eje del voltaje [67].

Capítulo 4

Metodología experimental

4.1. Capas de transporte de electrones (ETL) de ZnO

4.1.1. Nanoalambres de ZnO

Nanoalambres de ZnO fueron sintetizados utilizando el método de depósito químico húmedo, también conocido como método hidrotermal. Este tipo de síntesis ha sido ampliamente utilizada en para el depósito de estructuras de ZnO [72, 73] y es considerada una técnica de bajo costo debido a la baja toxicidad de los precursores utilizados así como las bajas temperaturas de proceso bajo una atmósfera común de laboratorio, el cual consiste en dos etapas las cuales de encuentran descritas a continuación.

Capa semilla

Una solución fue preparada mezclando 1.3 gramos de acetato de zinc di-hidratado con 10 mililitros de etanol por dos horas con agitador magnético; añadiendo lentamente y a partir de los primeros 20 minutos de agitación 10 gotas de dietanolamina como estabilizante. Mientras tanto, sustratos de ITO fueron cortados (1.5x1.5 cm) y limpiados en baño de ultrasonido a 50 W utilizando agua des-ionizada (D.I. H_2O), acetona e isopropanol durante 15, 10 y 15 minutos respectivamente y secándolos con aire entre cada uno. La solución fue depositada sobre los sustratos por *spin coating*

a 6000 *r.p.m.* durante 40 segundos utilizando una pipeta y asegurándose que la solución cubriera toda el área del sustrato. Esta técnica utiliza las fuerza centrífuga y la viscosidad de un fluido para hacer el depósito de películas delgadas y normalmente se lleva a cabo utilizando solventes volátiles (Figura 4.1).

Una vez depositada la solución, los sustratos fueron sometidos a tratamiento térmico a 500°C durante 2 horas, utilizando una rampa de 30 minutos en un Horno *Prendo MF-3R*.

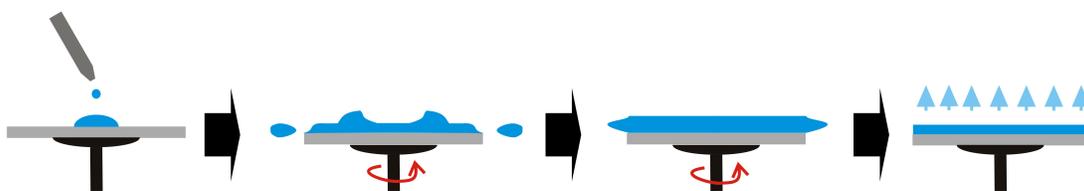


Figura 4.1: Depósito de películas delgadas vía *spin coating*.

Crecimiento a baja temperatura

Para preparar el baño químico, 9.6 gramos de hidróxido de potasio y 6 gramos de nitrato de zinc fueron disueltos por separado en 40 mililitros de D.I. H_2O dentro de un vaso de precipitados de 50 *ml* y 100 *ml* respectivamente y se dejó agitar por 15 minutos a temperatura ambiente. Se añadió la solución de hidróxido de potasio dentro del vaso que contenía la solución de nitrato de zinc sin interrumpir la agitación por 20 minutos más o hasta que la solución se tornara completamente transparente.

El vaso con la solución resultante fue después introducido dentro de otro vaso de precipitados de 250 *ml* y se relleno el volumen entre ambos vasos con agua. Los sustratos son introducidos a la solución con la capa depositada hacia abajo con ayuda de un soporte y el vaso con la solución es tapado utilizando papel aluminio como se muestra en la Figura 4.2.



Figura 4.2: Crecimiento a baja temperatura de nanoalambres de ZnO.

El calentamiento se realizó bajo agitación constante hasta alcanzar 80°C por 5, 10, 15 y 20 minutos. Una vez retirados los sustratos del baño, se enjuagaron con D.I. H_2O y se secaron con aire. La Figura 4.3 muestra dos capas de nanoalambres depositadas con 5 y 20 minutos de reacción.

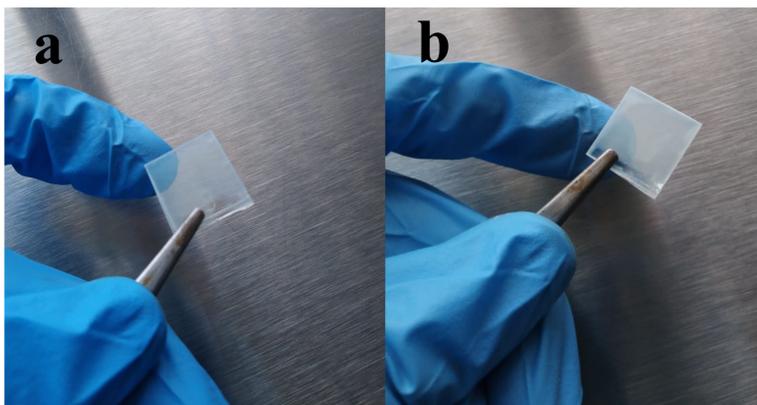


Figura 4.3: Capas de nanoalambres depositadas sobre ITO a 5 (a) y 20 (b) minutos de reacción.

Con el propósito de disminuir el número de defectos en la superficie de los nanoalambres, una capa ultra delgada de poliestireno fue depositada sobre los sustratos a partir de una solución en tolueno al 0.78 *wt%* a 6000 *r.p.m.* durante 60 segundos.

Se ha demostrado que la adición de esta película extra de unas cuantas unidades de nanómetros de espesor recubriendo los nanoalambres disminuye la cantidad de estados desocupados en la superficie de nanoalambres sintetizados por rutas químicas similares a la descrita anteriormente [74].

4.1.2. Capas ultra delgadas de ZnO (5 nm y 10 nm)

Capas ultra delgadas de ZnO con espesores de 5 nm y 10 nm fueron proveídas por el Laboratorio de Microtecnologías del Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) de la ciudad de Querétaro las cuales fueron depositadas por el método de pulverización catódica utilizando un magnetrón sputtering y usando una fuente de radio frecuencia sobre sustratos de ITO de 1.5x1.5 cm bajo una presión de 15 mTorr con un flujo de argón de 10 sccm (*standard cubic centimeters per minute*). Este método de depósito es considerado un método físico por vapor (o PVD por sus siglas en inglés) y es utilizado principalmente en la industria para el depósito de recubrimientos delgados de materiales metálicos, cerámicos y semiconductores.

Para crear dichos recubrimientos, un objetivo o *target* del material deseado es bombardeado por iones de un gas inerte, comúnmente el argón (Ar^+). Cuando estos iones son acelerados chocando con el objetivo, átomos de éste son desprendidos por intercambio de *momentum* y posteriormente son condensados sobre el sustrato en forma de película.

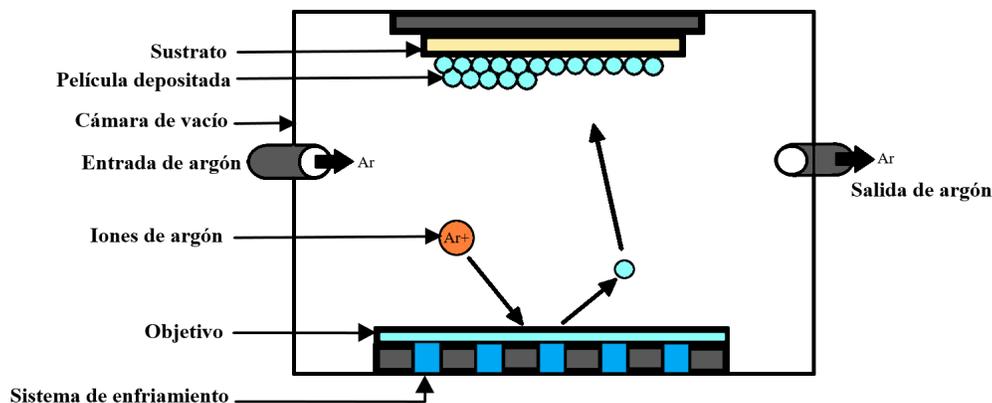


Figura 4.4: Esquema del depósito de películas delgadas por pulverización catódica.

4.2. Fabricación de los dispositivos

Los dispositivos fueron fabricados en el laboratorio del Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) de la ciudad de León, Guanajuato. En la Figura 4.5 se muestran dos de las celdas solares fabricadas. A continuación se describe el proceso de fabricación de los dispositivos.

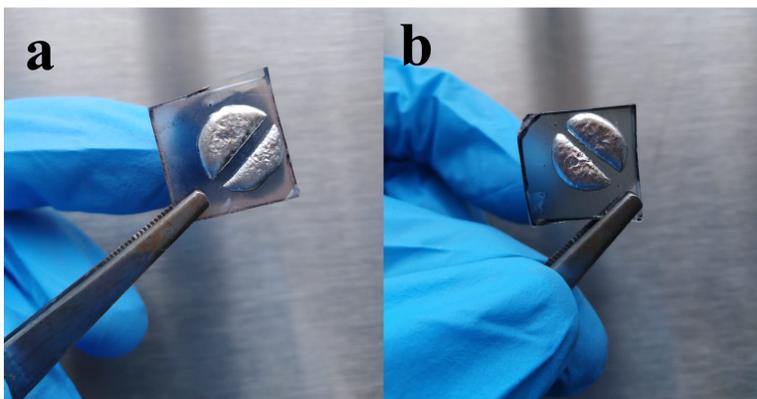


Figura 4.5: Celdas solares fabricadas. Dispositivo de estructura inversa con nanolambres de ZnO como ETL (a) y dispositivo de estructura convencional con capa pasivante ultra delgada de ZnO (b).

4.2.1. Capa activa y tratamiento de sustratos

Para formar la heterounión o capa activa, se preparó una solución de PTB7-Th y PC₇₁BM usando una relación 1:1.5 *wt*% ($\sim 30\text{mg/ml}$) en clorobenceno con 3% de 1-diidooctano y sometida a agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Mientras tanto, los sustratos con ZnO (nanolambres y capas delgadas) fueron tratadas con plasma UV de ozono por 20 minutos para eliminar las impurezas y contaminantes restantes de la superficie antes de depositar los demás materiales.

4.2.2. Celda convencional (con capa delgada de ZnO)

Primeramente se depositó una capa de PEDOT:PSS a 4000 *r.p.m.* por 1 minuto sobre la capa delgada de ZnO seguido de tratamiento térmico a 90°C por 15 minutos. Posteriormente se depositó la solución de la capa activa a 1900 *r.p.m.* por 1 minuto,

seguido de un tratamiento térmico a 80°C por 15 minutos. Por último, una capa de PFN fue depositada sobre la capa activa a 6000 r.p.m. por 1 minuto y seguido de un tratamiento térmico a 80°C por 15 minutos.

Los espesores esperados se encuentran listados en la Tabla 4.1

4.2.3. Celda invertida (nanoalambres de ZnO)

Se depositó la solución de la capa activa sobre los nanoalambres de ZnO a 1900 r.p.m. por 1 minuto, seguido de un tratamiento térmico a 80°C por 15 minutos. Una capa de PEDOT:PSS fue depositada sobre la capa activa 4000 r.p.m. por 1 minuto seguido de tratamiento térmico a 90°C por 15 minutos.

Los contactos de FM se depositaron por *drop casting* en una placa de calentamiento sobre el sustrato previamente enmascarado con cinta adhesiva y precalentado a 90°C , sobre un área de 0.07 cm^2 definida por la mascarilla de cinta.

Los espesores esperados de cada una de las capas depositadas (Tabla 4.1) fueron aproximados a los valores medidos en depósitos de capas de los mismos materiales utilizando las mismas concentraciones de las soluciones y condiciones de depósito por los integrantes del GPOM.

Tabla 4.1: Espesor esperado de las capas depositadas.

Material	r.p.m.	Espesor aproximado (nm)
PTB7-Th:PC ₇₁ BM	1900	100
PEDOT:PSS	4000	40
PFN	6000	5

Los espesores de la capa de nanoalambres y la capa ultra delgada de ZnO con la que se fabricaron los dispositivos se presentarán en la primera parte del Capítulo 3.

4.3. Caracterización estructural

4.3.1. Microscopía electrónica de barrido

Un método muy útil para la caracterización estructural de las capas de ZnO con diferentes estructuras, es la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Conocer la estructura de estas capas es de gran interés ya que las propiedades ópticas dependen tanto de la composición como de la morfología del material. El SEM está principalmente conformado por dos partes, la columna de electrones y la consola electrónica. En la columna es donde el haz de electrones es generado y enfocado para generar la señal de la imagen cuya resolución es controlada desde la consola. Un esquema de los componentes de la columna del SEM se muestra en la Figura 4.6.

El haz de electrones proviene de calentar un filamento de tungsteno al aplicar una corriente a través de él y los electrones emitidos son acelerados por un cátodo aplicando un voltaje entre 1 *kV* a 30 *kV*. Para acelerar los electrones, es necesario hacerlo bajo alto vacío ($<10^{-5}$ Torr) ya que los electrones solo pueden viajar pequeñas distancias en el aire.

Un arreglo de lentes magnéticas es utilizado para direccionar, aumentar o disminuir el diámetro del haz entre 5 *nm*-50 *nm*. Los lentes más cercanos al filamento son llamados lentes condensadores, mientras que los que están más cerca de la muestra son los lentes objetivos; estos últimos son los encargados de enfocar la señal de la imagen. Entre ambas lentes, se encuentran las bobinas magnéticas que deflectan el haz de electrones para realizar los escaneos sobre la muestra. Los electrones provenientes de la interacción entre el haz y la muestra son captados por detectores los cuales transforman la señal en una imagen por medio del software en la consola.

Dependiendo del tipo de interacción, los electrones dispersados por la muestra pueden ser categorizados como electrones retrodispersados o electrones secundarios. Los electrones secundarios provienen de la dispersión inelástica debida a la repulsión coulombica con los electrones de la muestra. Este tipo de señal es útil para generar imágenes de la estructura superficial del material; mientras que los electrones retrodispersados, dispersados elásticamente por los electrones o los núcleos de la muestra,

generan imágenes topográficas del material. Este tipo de electrones también pueden generar señales de rayos-X al recombinar con huecos dentro del material, los cuales pueden usarse para estudiar la composición elemental por medio de un método llamado espectroscopía de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés).

En este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM-IT300* del Laboratorio de Microscopía ENES unidad Morelia utilizando una distancia de trabajo de entre 8 *mm*-10 *mm*, un voltaje de 20 *kV* a alto vacío. Las imágenes fueron generadas utilizando electrones secundarios con el propósito de analizar la estructura de los depósitos de nanoalambres de ZnO.

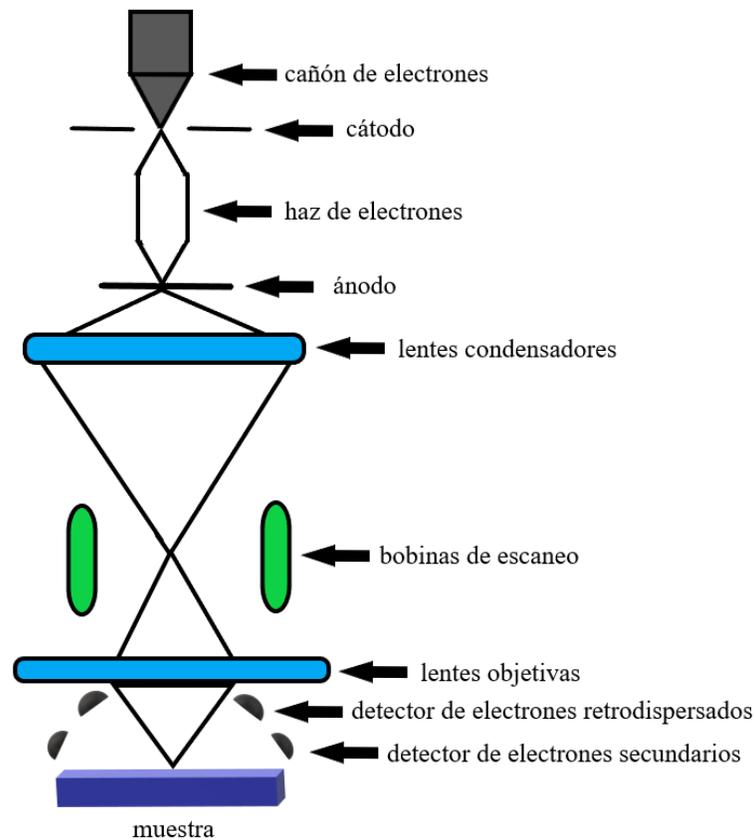


Figura 4.6: Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

4.4. Caracterización óptica

4.4.1. Espectrofotometría UV/Vis

Estudiar las propiedades ópticas de los componentes del dispositivo es de vital importancia para garantizar que los procesos de fotogeneración de portadores de carga se lleve a cabo. La espectrofotometría UV/Vis es ampliamente usada para estudiar dichas propiedades de los materiales utilizados para la fabricación de celdas solares. Análisis de transmitancia y absorbancia fueron llevados a cabo para las capas de ZnO y para la heterounión de la capa activa, respectivamente.

Para esto se utilizó un equipo *GENESYS 10S UV/Vis-Spectrophotometer* de *Thermo Scientific* del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la ENES unidad Morelia en el cual, la luz de una lámpara de xenón en un rango de 190 *nm* a 1200 *nm* pasa a través de la muestra. La intensidad de la luz transmitida es recolectada por un detector con una resolución de 0.5 *nm* y se le resta la intensidad de luz absorbida por el sustrato que en este caso es la intensidad de referencia. Se utilizó un sustrato limpio de ITO para ambas caracterizaciones.

La intensidad incidente es atenuada por la muestra debido a procesos de absorción a longitudes de onda específicas. La transmitancia es entonces definida como la relación entre la intensidad inicial y la medida por el detector.

$$T = I/I_0 \quad (4.1)$$

Un resultado adicional determinado por espectroscopia UV/Vis es la absorbancia (A) que está definida como el negativo del logaritmo de la transmitancia

$$A = -\log(T) \quad (4.2)$$

y es ampliamente usado para extraer los coeficientes de absorción los cuales determinan hasta que punto la luz de cierta longitud de onda puede atravesar el material antes de ser absorbida y puede ser calculado a partir de la relación entre las intensidades

incidente y transmitida

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (4.3)$$

donde α es el coeficiente de absorción y d es la distancia que recorre a luz dentro del material.

Utilizando las características de absorción óptica del ZnO, es posible determinar el *band gap* del material graficando respecto a la energía. A este tipo de gráficos se le conoce comúnmente como *Tauc plot* ya que fueron Tauc et. al [75] quienes propusieron este método el cual fue posteriormente desarrollado por Davis y Mott [76] para semiconductores amorfos en el cual mostraron que la absorción del material está relacionada con la diferencia de energías entre el fotón incidente y la altura de la barrera del *band gap* como se muestra en la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = k(h\nu - E_g) \quad (4.4)$$

donde h es la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón, α al coeficiente de absorción, E_g la energía del *band gap* y k una constante de proporcionalidad. El tipo de transición electrónica define el valor de γ en el exponente del lado izquierdo de la ecuación; para transiciones directas, γ toma el valor de 1/2 y para transiciones indirectas, γ toma el valor de 2. Por lo tanto, el valor del *band gap* es determinado realizando un ajuste de la gráfica en donde la intersección con el eje horizontal de las energías denota el valor la energía del *band gap*.

4.4.2. Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL por sus siglas en ingles) es una técnica óptica de caracterización para identificar y estudiar la estructura electrónica de los materiales, niveles de impurezas y detección de defectos en estructuras de semiconductores. Esta técnica consiste en hacer incidir luz en a la muestra para excitar electrones y hacerlos pasar a niveles de mayor energía. En el proceso de relajación, los electrones regresan a los estados de menor energía, emitiendo fotones de longitudes de onda específicas dependiendo el tipo de transición que se realizó. Esta emisión del

material es dirigida a un detector y traducida a un espectro de intensidad.

Dos tipos de señales pueden ser observadas en los espectros de PL: la emisión de banda cercana o *near band emission* (NBE) es una señal definida en un rango de longitudes de onda pequeño alrededor del *band gap* del material y generalmente esta relacionada con transiciones energéticas radiativas entre estados deslocalizados, como las transiciones *band to band*; y la emisión de nivel profundo o *deep level emission* (DLE), la cual es una señal sobre un rango de longitudes de onda mas amplio, relacionada con las transiciones entre estados localizados debido a imperfecciones e impurezas en el bulto y superficie del material.

Este método se utilizó para caracterizar la emisión de las capas de nanoalambres de ZnO, con y sin pasivar, así como la unión con los materiales orgánicos en los laboratorios del Instituto de Física de Estado Sólido de la Universidad de Bremen, Alemania, utilizando un láser de HeCd *IK3552R-G Kimmon* con una longitud de onda de excitación de 325 nm y una intensidad de 1000 mW/cm^2 . El espectro fue adquirido utilizando un espectrómetro *AvaSpec-ULS3648TEC Avantes* con una resolución espacial de 2 nm . Un esquema del *setup* utilizado se muestra en la Figura 4.7. Un filtro es utilizado para filtrar la luz láser reflejada elásticamente y que es varios órdenes de magnitud más intensa que la emisión de PL de los estados de transición.

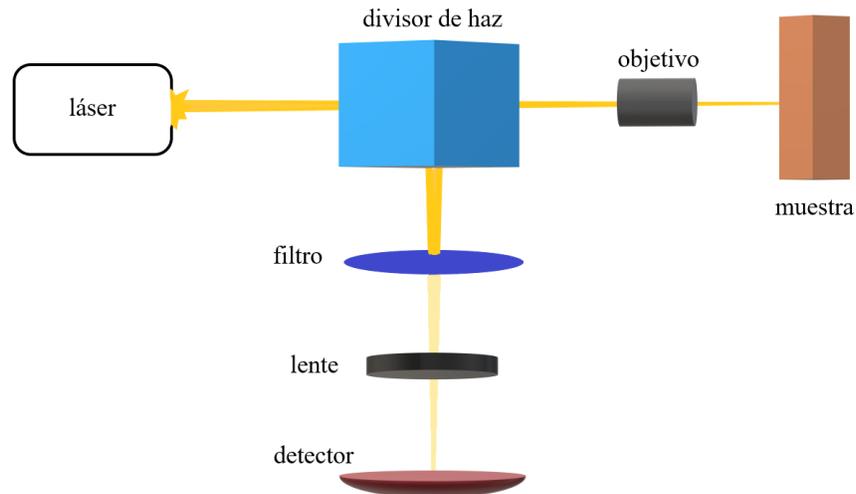


Figura 4.7: Esquema del *setup* de micro-fotoluminiscencia.

4.5. Caracterización eléctrica

4.5.1. Caracterización J-V

Las características densidad de corriente-voltaje (J-V) fueron medidas en el laboratorio del Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) en la ciudad de León, Guanajuato.

Para llevarlas a cabo, se utilizó un medidor digital *Keithley 2400* y bajo iluminación de un simulador solar *Sciencetech SS150* clase AAA con un rango espectral de $180 - 4400\text{nm}$ y en condiciones AM 1.5 (Figura 4.8), calibrado con una celda de referencia de silicio modelo 15,151 de *Abet Technologies* con una precisión del 6%. Esta caracterización se realizó inmediatamente después de la fabricación de los dispositivos, a temperatura ambiente y bajo una presión de 1 atm (la atmósfera del laboratorio).

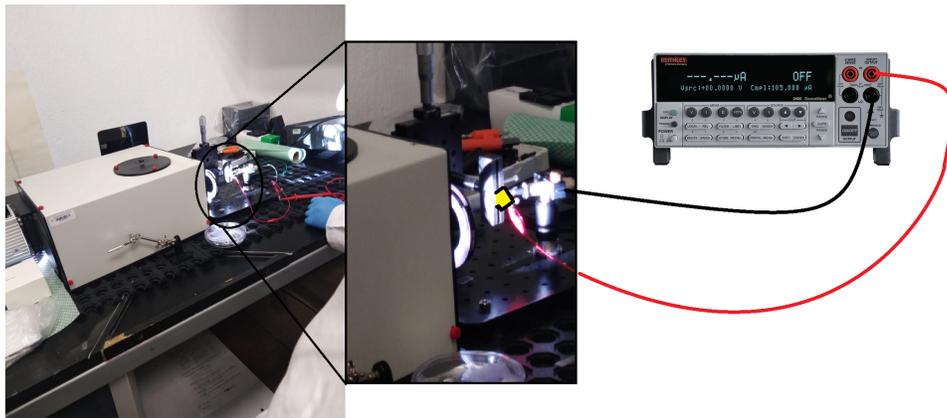


Figura 4.8: Caracterización J-V bajo iluminación a condiciones AM 1.5 con simulador solar. En amarillo, el dispositivo iluminado.

Los datos obtenidos fueron procesados y las propiedades fotovoltaicas fueron obtenidas utilizando las ecuaciones 3.2 y 3.3.

4.5.2. Espectroscopia de impedancia

Espectroscopia de impedancia, específicamente características capacitancia-frecuencia (C-f) y capacitancia-voltaje (C-V), fueron medidas en los laboratorios del Instituto de Física de Estado Sólido de la Universidad de Bremen, Alemania, utilizando un procesador de señales *Hewlett-Packard 4284A LCR*.

Las características C-f son muy útiles para conocer las tendencias capacitivas del dispositivo, desde bajas frecuencias (50 *Hz*) hasta altas frecuencias (100 *kHz*), bajo un voltaje aplicado de interés, como lo es uno cercano al V_{oc} , donde existe una inyección completa de carga y por lo tanto, se espera que la capacitancia no sea influenciada por procesos de relajación o recombinación de carga. El análisis se llevó a cabo en oscuridad con un barrido de voltaje entre -1 *V* y 1.6 *V*, con saltos de 0.2 *V* y con una pequeña señal de 20 *mV* entre 50 *Hz* y 100 *kHz*.

Adicionalmente, las características C-V fueron medidas bajo frecuencias representativas (1 *kHz*, 10 *kHz* y 100 *kHz*) utilizando un rango de voltajes entre -1 *V* y 1.6 *V* cada 0.02 *V*. Posteriormente, se analizaron los resultados para extraer las características de la unión como el V_{bi} y la densidad de carga utilizando la ecuación 3.9.

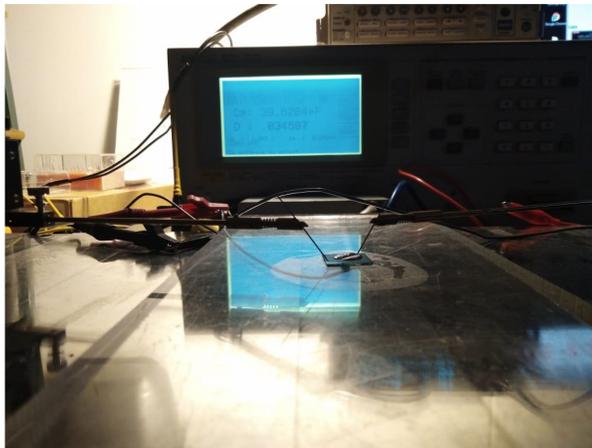


Figura 4.9: Caracterización C-f y C-V. El dispositivo es conectado a equipo utilizando dos agujas sobre los electrodos el ITO y el FM respectivamente.

Capítulo 5

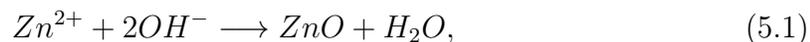
Resultados y discusión

5.1. Capas de ZnO

Capas de nanoalambres

Capas de nanoalambres de ZnO fueron depositadas sobre sustratos de ITO a diferentes tiempos de reacción. La descomposición térmica del acetato de zinc forma una capa de cristales de ZnO sobre el sustrato de ITO los cuales sirven como centros de nucleación (semillas) para el crecimiento de los nanoalambres.

El depósito en fase líquida está basado en la ecuación



donde los iones Zn^{2+} provienen de la disociación del nitrato de zinc mientras que los OH^{-} provienen del hidróxido de potasio.

Las estructuras fueron observadas en un SEM de emisión termoiónica. En la Figura 5.1 se muestran las micrografías de los nanoalambres depositados a 5, 10, 15 y 20 minutos de reacción. Los diámetros de los nanoalambres varían entre 50 *nm* y 100 *nm* para todos los tiempos de reacción. Esto es atribuido a que las condiciones de depósito de las capas semilla fueron las mismas, por lo que el tamaño y la densidad de los sitios de nucleación permanecen constantes y por tanto también la densidad superficial de nanoalambres [54] la cual es de aproximadamente $1.44 \times 10^{10} cm^{-2}$.

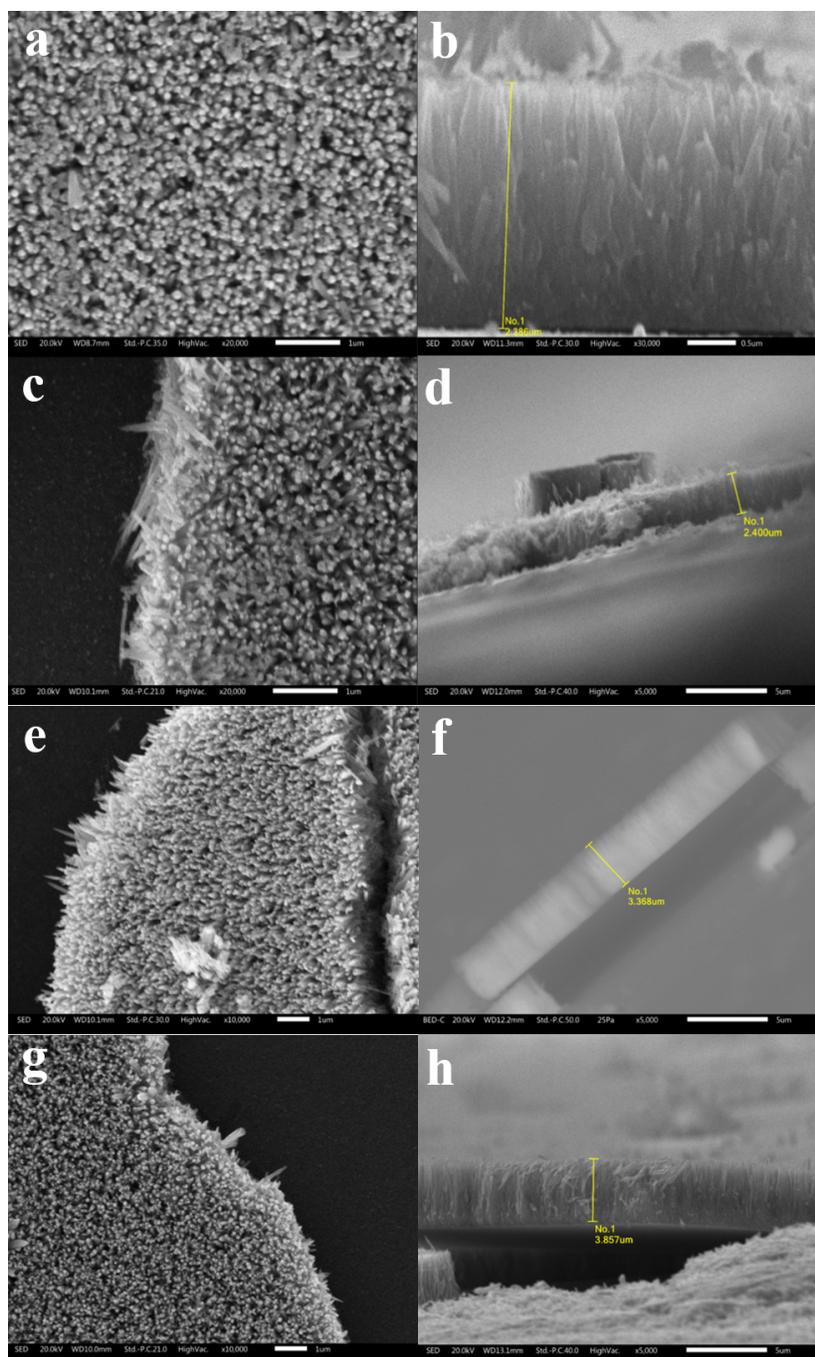


Figura 5.1: Micrografías SEM, electrones secundarios SED y retrodispersados BED (solo figura f), a 20 *kV* de las capas de nanoalambres de ZnO y con una distancia de trabajo entre 8 10 y 13 *mm* . 5 minutos (a y b) 10 minutos (c y d), 15 minutos (e y f) y 20 minutos de crecimiento (g y h). La escala de las imágenes con vista superior (a, c, e, g) es de 1 μm mientras que en las vistas transversales (imágenes b, d, f, h) es de 0.5 μm .

En la Tabla 5.1 se presentan los espesores aproximados que fueron medidos utilizando el *software* del SEM.

Tabla 5.1: Espesores aproximados de las capas de nanoalambres de ZnO.

Tiempo de reacción (min)	Espesor aproximado (μm)
5	2.386
10	2.400
15	3.368
20	3.857

No obstante, los espesores obtenidos son muy grandes considerando los espesores de las ETL de ZnO ya antes reportadas ($\sim 100 \text{ nm}$). Debido a la búsqueda de espesores pequeños que faciliten el transporte y la extracción de carga en los dispositivos, se optó por analizar las capas de nanoalambres con tiempo de reacción de 5 y 10 minutos. Sin embargo, se proyectó un muy bajo desempeño de los dispositivos fabricados utilizando dichas capas de nanoalambres de ZnO como se comprueba y discute en las secciones de caracterización eléctrica.

La Figura 5.2 muestra los espectros de absorción de las capas de nanoalambres de ZnO y del ITO. Ambas capas de nanoalambres presentan un máximo de absorción entre 325 nm y 375 nm , lo cual garantiza la transmisión de la luz en el espectro visible que posteriormente será absorbida por los materiales de la capa activa, además de su protección ante la radiación del espectro UV cercano la cual puede generar degradación de los materiales orgánicos.

La diferencia entre la absorbancia de la muestra de 10 min entre 400 nm y 1000 nm hacia valores mas altos puede ser debido a la diferencia de espesor, la cual provoca un mayor atrapamiento de la luz en el arreglo de nanoalambres de ZnO y siendo absorbida en mayor proporción.

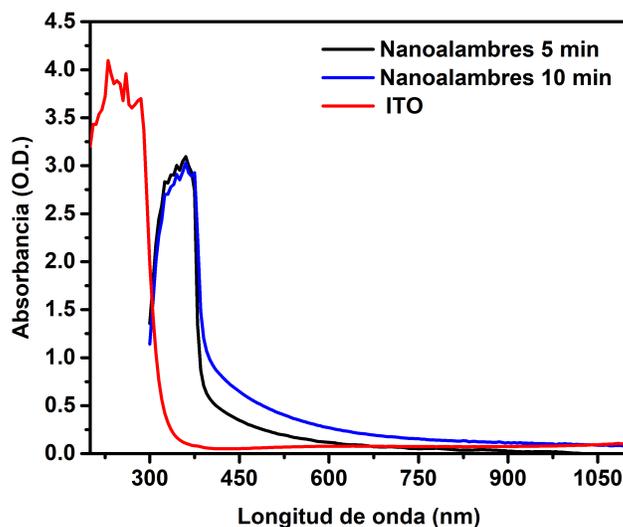


Figura 5.2: Espectros de absorción UV-Vis de un sustrato de ITO y de nanoalambres de ZnO (5 y 10 minutos).

Analizando a profundidad las características de absorción de las capas de nanoalambres y utilizando la ecuación 4.4, con un valor del coeficiente γ de $1/2$ (transiciones directas), se realizaron gráficas tipo *Tauc* (Figura 5.3) en las que se observan valores aproximados del *band gap* de los nanoalambres de 3.24 eV y 3.19 eV para las capas de 5 y 10 minutos de reacción respectivamente. El margen de variación del *band gap* se encuentra dentro de lo esperado para técnicas de crecimiento químicas y concuerda con los valores reportados para nanoalambres de ZnO con dimensiones similares [77, 55].

Debido a la técnica utilizada para la síntesis de los nanoalambres de ZnO, una gran cantidad de vacancias quedan distribuidas sobre toda la superficie de las estructuras [78, 74], como vacancias de átomos de oxígeno o intersticios de átomos Zn, siendo sitios potenciales de recombinación de carga. Por este motivo, se depositó una capa ultra delgada de poliestireno (PS) sobre la capa de nanoalambres con menos espesor (5 *min* de reacción) a partir de una solución en tolueno de PS al $0.78 \text{ wt} \%$ a 6000 r.p.m. durante 60 segundos vía *spin coating*.

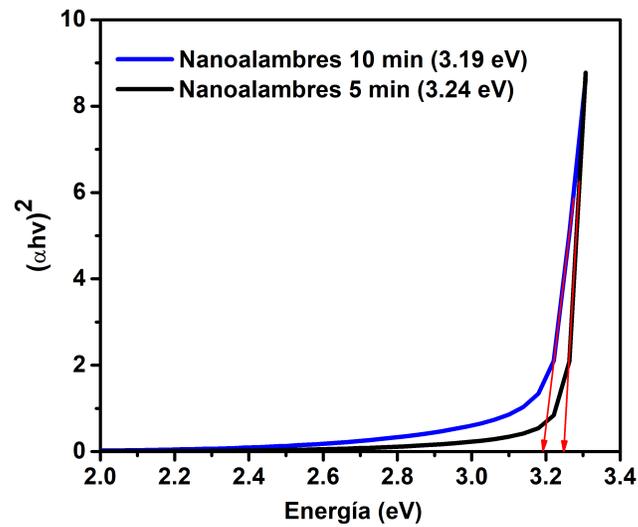


Figura 5.3: Gráficas tipo *Tauc* de las capas de nanoalambres de ZnO (5 y 10 minutos).

Para estudiar el efecto pasivante de la capa delgada de PS sobre los nanoalambres, se analizaron los espectros de intensidad de fotoluminiscencia con una longitud de onda de excitación de 325 nm y una intensidad de 1000 mW/cm^2 a temperatura ambiente de la una capa con solo nanoalambres y otra con una capa de PS.

La Figura 5.4 muestra la intensidad de PL de ambas muestras. Para generar los datos presentados, la intensidad de PL fue medida sobre tres diferentes puntos de las superficies de las muestras por triplicado para posteriormente calcular las intensidades promedio de cada una de las muestras.

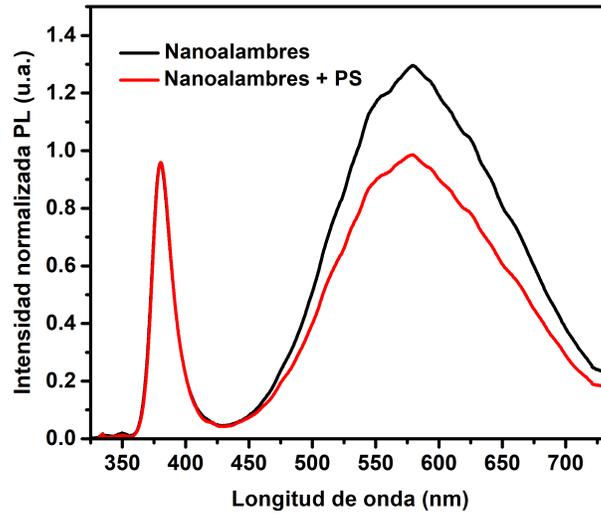


Figura 5.4: Intensidad de PL a temperatura ambiente de las capas de nanoalambres de ZnO con y sin PS.

A 380 nm ($\sim 3.3 \text{ eV}$) se encuentra un pico de intensidad delgado y bien definido el cual corresponde a la emisión proveniente de la recombinación radiativa de electrones a través del *band gap* (*near band emission*, NBE). Una señal ancha entre 450 nm y 700 nm , correspondiente a la recombinación radiativa en los estados libres de las imperfecciones superficiales de los nanoalambres de ZnO (*deep level emission*, DLE) se puede observar para ambas muestras.

Las señales de PL fueron normalizadas en el máximo del NBE para poder analizar las intensidades relativas entre ambas muestras y así, el impacto del PS en la pasivación de los estados superficiales. Una menor intensidad del DLE se puede observar para la muestra de nanoalambres con la capa delgada de PS, comprobando así, la existencia de un efecto de pasivación de los estados superficiales. Por tanto, para la fabricación de los dispositivos se utilizaron capas de nanoalambres de ZnO (5 min de reacción) con capa delgada de PS. Una capa más gruesa de PS, sumado a los estados superficiales en los nanoalambres debido a la técnica de crecimiento empleada, podría incluso aumentar la recombinación por defectos en las muestras [74].

5.2. Características eléctricas

5.2.1. Características J-V en iluminación

Las curvas características J-V en iluminación de los dispositivos fabricados fueron medidas bajo condiciones AM1.5 utilizando un simulador solar y se presentan en la Figura 5.5. La eficiencia de conversión energética (η) fue calculada utilizando las ecuaciones 3.2 y 3.3. Los valores obtenidos se encuentran resumidos junto con sus respectivos parámetros fotovoltaicos en la Tabla 5.2.

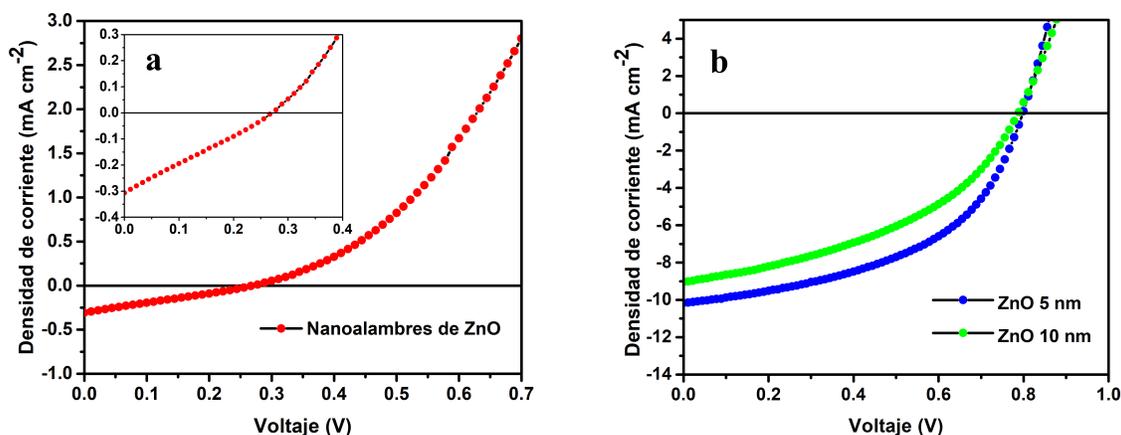


Figura 5.5: Características J-V en iluminación. Dispositivo con nanoalambres de ZnO, estructura inversa (a) y dispositivos con capa ultra delgada de ZnO, estructura convencional (b).

Tabla 5.2: Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos fabricados.

Dispositivo/Parámetros	J_{sc} ($mA\ cm^{-2}$)	V_{oc} (V)	J_{max} ($mA\ cm^{-2}$)	V_{max} (V)	FF	η (%)
Nanoalambres de ZnO	0.30	0.26	0.14	0.14	0.26	0.02
Capa 5 nm ZnO	10.17	0.79	7.02	0.56	0.48	3.97
Capa 10 nm ZnO	9.04	0.78	5.70	0.53	0.42	3.03

En la Figura 5.5(a), la cual muestra el comportamiento fotovoltaico del dispositivo con la capa de nanoalambres pasivada con PS, se puede observar una baja fotogeneración de corriente, ya que solo se obtuvo un pequeño desplazamiento de la curva hacia valores negativos. En esta misma figura, se muestra una ampliación de los datos. Las pendientes de la curva cerca del eje vertical y alrededor del cruce con el eje de cero corriente indican valores bajos de la resistencia en paralelo R_p y valores altos de la

resistencia en serie R_s [27], a diferencia de las curvas en la Figura 5.5(b), las cuales muestran un comportamiento más ideal.

Los valores del V_{oc} de los dispositivos de estructura convencional con capa delgada de ZnO están acorde con valores anteriormente reportados en la literatura para celdas con los mismos materiales activos ($\sim 0.8 V$ [35]). El valor del V_{oc} en la celda de nanoalambres es de $0.226 V$, lo cual indica que la extracción de carga del dispositivo está siendo restringida en los contactos por efectos resistivos y/o procesos de recombinación, lo que también explica el bajo valor de J_{sc} y por lo tanto el de la eficiencia η .

Las eficiencias de los dispositivos con estructura convencional muestran parámetros fotovoltaicos aceptables tomando en cuenta el método de fabricación utilizado, siendo el dispositivo con la capa de $5 nm$ de ZnO el que posee la mayor eficiencia aproximándose a 4% , lo que indica que se está llevando a cabo una correcta recolección y extracción de carga.

La presencia de la capa delgada de ZnO puede generar efectos resistivos si esta es demasiado gruesa, ya que el ZnO es un material semiconductor tipo n , una barrera de potencial formada con el polímero de la capa activa podría limitar la extracción de carga. No obstante, la capa ultra delgada puede ser una buena alternativa para evitar la degradación de los materiales activos debido a la difusión de átomos de indio provenientes de la lixiviación del ITO causada por la acidez de la solución de PEDOT:PSS, por lo que sería necesario realizar estudios de degradación a este tipo de estructuras.

5.3. Mecanismos de transporte y recombinación

Parámetros extraídos al modelar las curvas $J - V$ en oscuridad son discutidos, comparados con los resultados experimentales y simulados para identificar los mecanismos de transporte y recombinación de carga presentes.

5.3.1. Características J-V en oscuridad

La Figura 5.6 muestra las curvas $J - V$ en oscuridad de los diferentes dispositivos.

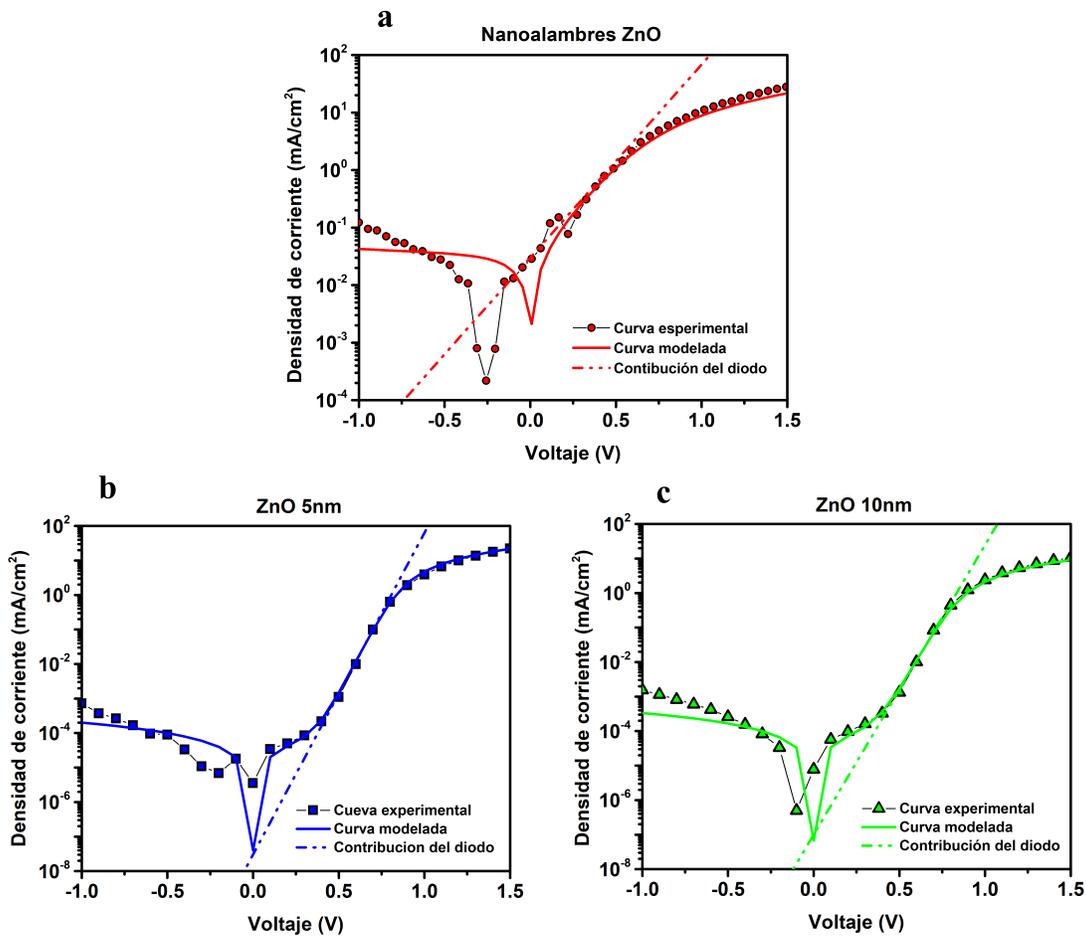


Figura 5.6: Curvas semilogarítmicas $J - V$ en oscuridad del dispositivo con nanoalambres (a) y de los dispositivos con capas delgadas de ZnO 5 nm (b) y 10 nm (c). Datos experimentales (símbolos) datos modelados (líneas sólidas) y contribución del diodo (línea punteada).

A diferencia de las curvas en iluminación, las señales en oscuridad no se ven in-

fluenciadas por los procesos de fotogeneración y la corriente a través del dispositivo es dominada por la característica de diodo de la heterounión (zona lineal en la representación semilogarítmica de las curvas $J - V$ en oscuridad). Cada curva fue modelada utilizando el circuito eléctrico equivalente de la Figura 3.14 y la ecuación 3.4. Los parámetros extraídos se encuentran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Parámetros extraídos al modelar las curvas $J - V$ en oscuridad. También se muestran las alturas de las barreras (ϕ_b) calculadas utilizando la teoría de emisión termoiónica.

Dispositivo/Parámetros	J_0 (mA/cm ²)	n	R_s (Ω /cm ²)	R_p (Ω /cm ²)	ϕ_b (eV)
Nanoalambres de ZnO	3×10^{-2}	5	30×10^{-3}	80	0.68
Capa 5 nm ZnO	3×10^{-8}	1.8	25×10^{-3}	5×10^3	1.04
Capa 10 nm ZnO	1×10^{-7}	2	60×10^{-3}	3×10^3	1.01

Los dispositivos de estructura convencional con capas delgadas de ZnO muestran corrientes de saturación inversa (J_0) dentro de los rangos esperados, así como los valores encontrados para los factores de idealidad (n) (entre 1 y 2 para dispositivos orgánicos). Sin embargo, los valores cercanos a 2 indican no solamente que la recombinación es uno de los principales mecanismos de transporte presente sino también que dicha recombinación se está llevando a cabo por medio de tunelamiento en la interfaz PTB7-Th:PC₇₁BM o en las interfaces con los contactos [79]. Un aumento de la R_s se puede observar entre los dispositivos con capas delgadas de ZnO debido al mayor espesor de esta capa.

En el caso del dispositivo con nanoalambres, se observa un valor alto de J_0 y valores relativamente bajos de la resistencia en paralelo (R_p). Esto puede ser debido a la morfología superficial de los nanoalambres en donde se pueden generar corrientes de drenaje entre los contactos. Así mismo los estados superficiales en los nanoalambres de ZnO contribuyen a una mayor recombinación de carga y por tanto una pobre extracción de carga en condiciones de iluminación.

Este dispositivo muestra un factor de idealidad alto de 5. Valores tan grandes de los factores de idealidad en dispositivos orgánicos pueden estar directamente relacionados con el desorden energético a través de la estructura del dispositivo, característico de los materiales orgánicos. Más específicamente se ha propuesto que valores altos del factor

de idealidad (desde 3 y hasta 6) están relacionados con el desorden estructural en la capa de transporte de electrones por lo que los valores de los parámetros fotovoltaicos disminuyen al incrementar el desorden energético [80]. Sin embargo, dichos valores del factor de idealidad y de la corriente de saturación inversa pueden estar viéndose directamente afectados por procesos resistivos que no se están cuantificando el el valor encontrado para la resistencia en serie, lo que explica los valores mas bajos de este parámetro en comparación con los demás dispositivos analizados.

Considerando la emisión termoiónica de portadores como el principal mecanismo de transporte a través de la unión PTB7-Th:PC₇₁BM y que se tienen contactos óhmicos, se utilizó la ecuación 3.8 para calcular la altura de la barrera (ϕ_b) en la interfaz haciendo uso de los valores de J_0 extraídos de las corrientes en oscuridad. Se ha mostrado con anterioridad que la teoría de emisión termoiónica puede describir el transporte de carga a través de la unión abrupta de dos semiconductores orgánicos así como en uniones entre semiconductores inorgánicos y uniones *Schottky* metal/semiconductor [71]. Los valores de la altura de las barreras también se encuentran en la Tabla 5.3.

Los valores de las barreras para los dispositivos con 5 nm y 10 nm de ZnO son 1.04 eV y 1.01 eV respectivamente, y se aproximan al valor de la diferencia entre el nivel LUMO del PC₇₁BM y el HOMO del PTB7-Th. El valor encontrado para el dispositivo con nanoalambres difiere de los anteriores siendo de 0.68 eV. Este último se aproxima a la diferencia energética entre la función de trabajo del ZnO y el HOMO del PTB7-Th (~ 0.7 eV) lo cual podría indicar que la unión híbrida ZnO/PTB7-Th es la predominante en este dispositivo.

Para estudiar el efecto que tiene J_0 sobre el V_{oc} considerando la emisión termoiónica como el principal mecanismo de transporte en la unión, se utilizaron las ecuaciones 3.4 y 3.8, tomando el valor experimental de J_{sc} y bajo condiciones de circuito abierto ($V = V_{oc}$ y $J = 0$) se puede llegar a la siguiente expresión para el V_{oc} :

$$V_{oc} = n\phi_b - nk_B T \ln \left[\frac{A^* T^2}{J_{sc}} \right]. \quad (5.2)$$

Haciendo uso de los valores anteriormente encontrados para las barreras (ϕ_b) se calcularon valores para el V_{oc} a partir de los parámetros en oscuridad, los cuales se encuentran en la Tabla 5.4 y fueron comparados con los valores experimentales.

Tabla 5.4: Valores experimentales y calculados del V_{oc} utilizando los parámetros extraídos de la corriente en oscuridad y la teoría de emisión termoiónica.

Dispositivo/Parámetros	$V_{oc,model}$ (V)	$V_{oc,exp}$ (V)	$Error$ (%)
Nanoalambres ZnO	0.25	0.26	3.0
Capa 5 nm ZnO	0.90	0.79	13.1
Capa 10 nm ZnO	0.93	0.78	19.0

El porcentaje de error que también se muestra en la tabla anterior fue calculado utilizando la expresión

$$Error(\%) = \left\| \frac{V_{oc,exp} - V_{oc,model}}{V_{oc,exp}} \right\| \times 100. \quad (5.3)$$

El buen acuerdo entre los valores del V_{oc} modelados y experimentales permite comprobar que el principal mecanismo de transporte de carga es la emisión termoiónica de portadores a través de la interfaz PTB7-Th:PC₇₁BM para el caso de los dispositivos con capas delgadas de ZnO. También señala que la recombinación afectado a J_0 y, por tanto, al V_{oc} son los mismos en oscuridad como en iluminación. Los valores de ϕ_b para los dispositivos con capas delgadas de ZnO, también concuerdan con los valores reportados para la energía de activación E_a (~ 1.1 eV, [81]) lo que indica que el principal mecanismo afectando a la corriente es recombinación en la interfaz donador/aceptor asistida por tunelamiento. Para comprobar esto último e identificar otro tipo de mecanismos, es necesario analizar las características $J - V$ a diferentes temperaturas (entre $20^\circ C$ y $60^\circ C$ utilizando los mismos materiales como electrodos) para analizar la dependencia de J_0 y el factor de idealidad n .

El modelo de emisión termoiónica es un modelo analítico ideal el cual disminuye su precisión a medida que el factor de idealidad n aumenta, esto debido a la presencia de otros mecanismos de transporte y recombinación adicionales. Cuando el factor de idealidad crece, específicamente $n > 2$ dicho modelo ya no se considera apropiado para describir los procesos de transporte de carga dentro de un dispositivo.

A pesar del valor pequeño del error calculado para el V_{oc} del dispositivo de nanolambres y tomando en cuenta los valores de los parámetros del diodo encontrados, de éste análisis se concluye que el modelo de emisión termoiónica aplicado a este dispositivo no es apropiado por lo que los resultados no son considerados fiables. Si se tuviera el interés de analizar a fondo este dispositivo, sería necesario aplicar otro tipo de modelos dinámicos en los que se puedan considerar diversos factores, incluyendo aspectos estructurales y propiedades intrínsecas de los materiales utilizados.

El errores calculados para los dispositivos de estructura convencional son consistentes con los factores de idealidad modelados. El error en dicho cálculo disminuye al tener dispositivos con factores de idealidad más pequeños, cercanos a 1. Sin embargo, los valores de n encontrados para éstos dispositivos permite asumir que la emisión termoiónica de portadores como el principal mecanismo de transporte y que esta siendo afectado por mecanismos adicionales de recombinación como ya se mencionó con anterioridad.

Con el propósito de enriquecer éstos resultados, en la siguiente sección se estudian las alturas de las barreras esperadas utilizando simulación de diagramas de bandas haciendo uso de propiedades intrínsecas de los materiales utilizados y tomando en cuenta el efecto que tiene la capa de transporte de huecos (HTL) a las características de la unión principal del dispositivo.

5.3.2. Simulación de los dispositivos

Los diagramas de bandas en equilibrio térmico (300 K) de las interfaces PTB7-Th:PC₇₁BM y ZnO/PTB7-Th mostrados en la Figura 5.7 fueron simulados en el software *AFORS-HET* [82], utilizando parámetros intrínsecos de los materiales los cuales se muestran en la Tabla 5.5.

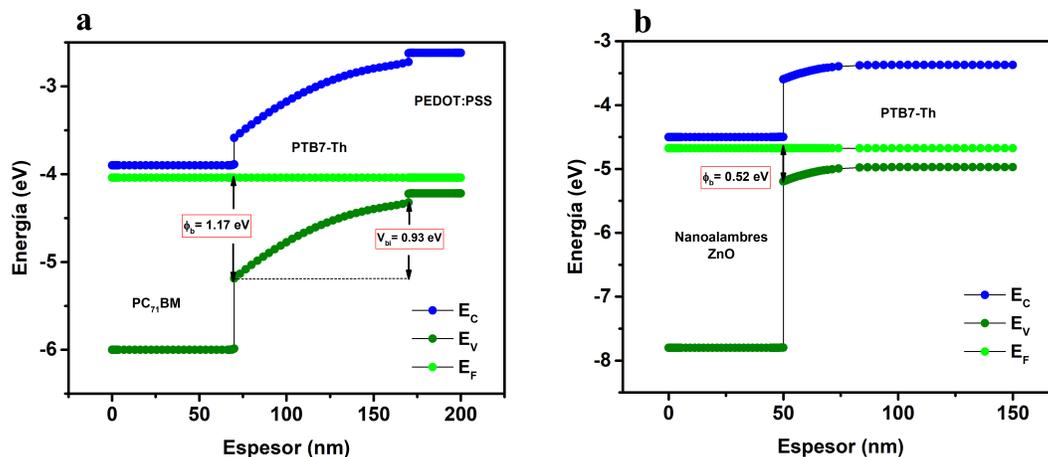


Figura 5.7: Simulaciones de los diagramas de bandas en equilibrio. Unión PTB7-Th:PC₇₁BM (a) y unión nanoalambres de ZnO/PTB7-Th (b).

Los cálculos realizados en esta simulación están basados esencialmente en resolver la ecuación de *Poisson* para la heterounión considerando un dispositivo bicapa. Anteriormente, Nolasco *et al* demostraron que ésta aproximación es válida para la simulación de dispositivos con BHJ al modelar las características experimentales $C - V$ con este software y encontrar buenas correspondencias con las características modeladas. Para hacer esto, se escogieron espesores relativos a la relación en peso de los materiales de la capa activa y considerando además que los dominios del PTB7-Th dentro de la BHJ son más grandes respecto a los dominios formados por las pequeñas moléculas de PC₇₁BM. Para la simulación de la unión orgánica, Figura 5.7(a), se tomó en cuenta la influencia de la capa de transporte de huecos, PEDOT:PSS, puesto que tiene un impacto directo en el valor de la barrera ϕ_b ; al omitir esta capa, el doblamiento en el nivel HOMO del PTB7-Th es mayor, incrementando el valor efectivo de la barrera [79].

Las barreras ϕ_b fueron determinadas por la diferencia entre el nivel HOMO del PTB7-Th y el nivel de Fermi justo en la interfaz, el cual representa a la función de trabajo del PC₇₁BM. Similarmente se determinó la barrera entre los nanoalambres de ZnO y el polímero (Figura 5.7(b)). Los valores encontrados para las barreras ϕ_b en los dispositivos con capas delgadas de ZnO corresponden con los valores calculados. Esto indica que la barrera calculada a partir de las características $J - V$ en oscuridad está relacionada con la electrostática de la heterounión y confirma que los mecanismos de recombinación adicionales ocurren en dicha interfaz tanto en iluminación como en oscuridad.

En la Figura 5.7(a) también se muestra el valor esperado del potencial interconstruido V_{bi} de 0.93 eV. En una heterounión, el valor efectivo del V_{bi} es determinado por la diferencia energética del doblamiento del nivel de vacío, que representa al doblamiento de los niveles HOMO entre ambos materiales, en este caso, debido a la diferencia entre las concentraciones de carga de los materiales ($N_{PCBM} \sim 10^{19}$ y $N_{PTB7-Th} \sim 10^{16}$ [71, 83]) el doblamiento de las bandas está principalmente en el PTB7-Th por lo que la diferencia en el doblamiento del nivel HOMO de este material es el que está definiendo el valor V_{bi} . Estos valores serán posteriormente comparados con los valores extraídos de la espectroscopia de impedancia en la Sección 5.4.

La similitud de la altura de la barrera entre los nanoalambres y el PTB7-Th con la barrera calculada ϕ_b podría indicar que la corriente en oscuridad en el dispositivo con nanoalambres está siendo dominada por esta unión y por tanto, los procesos de recombinación de carga en esta interfaz están afectando directamente a los parámetros fotovoltaicos como el V_{oc} . Aunque estos resultados podrían dar un indicio del origen de la pequeña fotocorriente observada en la caracterización $J - V$ en iluminación, es necesario analizar este dispositivo con otros modelos para identificar cuáles son los procesos de transporte y recombinación que ocurren a través del dispositivo como ya se mencionó en la sección anterior.

Tabla 5.5: Parámetros utilizados para las simulaciones de los diagramas de bandas. Constantes dieléctricas (ϵ), afinidad electrónica (χ), *band gap* (E_g), concentración de carga de las bandas de conducción (N_c) y valencia (N_v), movilidad de electrones (μ_n) y de huecos (μ_p), densidad de donadores (N_d) y de aceptores (N_a), velocidad de electrones (v_e) y de huecos (v_h) y densidad (ρ). [84, 79, 85, 40, 86, 87, 88, 78].

Parámetros	PC ₇₁ BM	PTB7-Th	Nanoalambres ZnO	PEDOT-PSS
<i>Espesor</i> (nm)	70	100	50	30
ϵ	3.5	3.5	8.5	3
χ (eV)	3.9	3.6	4.5	3.5
E_g (eV)	2.1	1.6	3.3	1.6
N_c (cm^{-3})	2×10^{21}	1×10^{21}	9×10^{21}	1×10^{21}
N_v (cm^{-3})	6×10^{21}	9×10^{21}	1×10^{21}	9×10^{21}
μ_n (cm^2/Vs)	1×10^{-3}	4×10^{-4}	150	1.28×10^{-2}
μ_p (cm^2/Vs)	4×10^{-4}	1×10^{-3}	50	1.28×10^{-2}
N_d (cm^{-3})	9×10^{18}	0	9×10^{18}	0
N_a (cm^{-3})	0	3×10^{16}	0	9×10^{18}
v_e (cm/s)	100	10	100	10
v_h (cm/s)	10	100	10	100
ρ (g/cm^3)	0.01	0.01	5.66	0.4925

En la siguiente sección se estudia la interfaz orgánica/inorgánica para comprender de mejor manera la influencia de los estados superficiales en los nanoalambres de ZnO y su influencia en el transporte y recolección de carga.

5.3.3. Interfaz híbrida nanoalambres de ZnO/capa activa

Con el propósito de investigar la pobre fotogeneración de corriente en el dispositivo con la capa de nanoalambres de ZnO como ETL, se analizaron muestras de la unión entre los nanoalambres y los materiales orgánicos que forman la capa activa, PTB7-Th y PC₇₁BM. Para esto, se llevaron a cabo mediciones de fotoluminiscencia (con una longitud de onda de excitación de 325 nm y una intensidad de 1000 mW/cm²) y absorbancia a temperatura ambiente. Los resultados se muestran a continuación en la Figura 5.8.

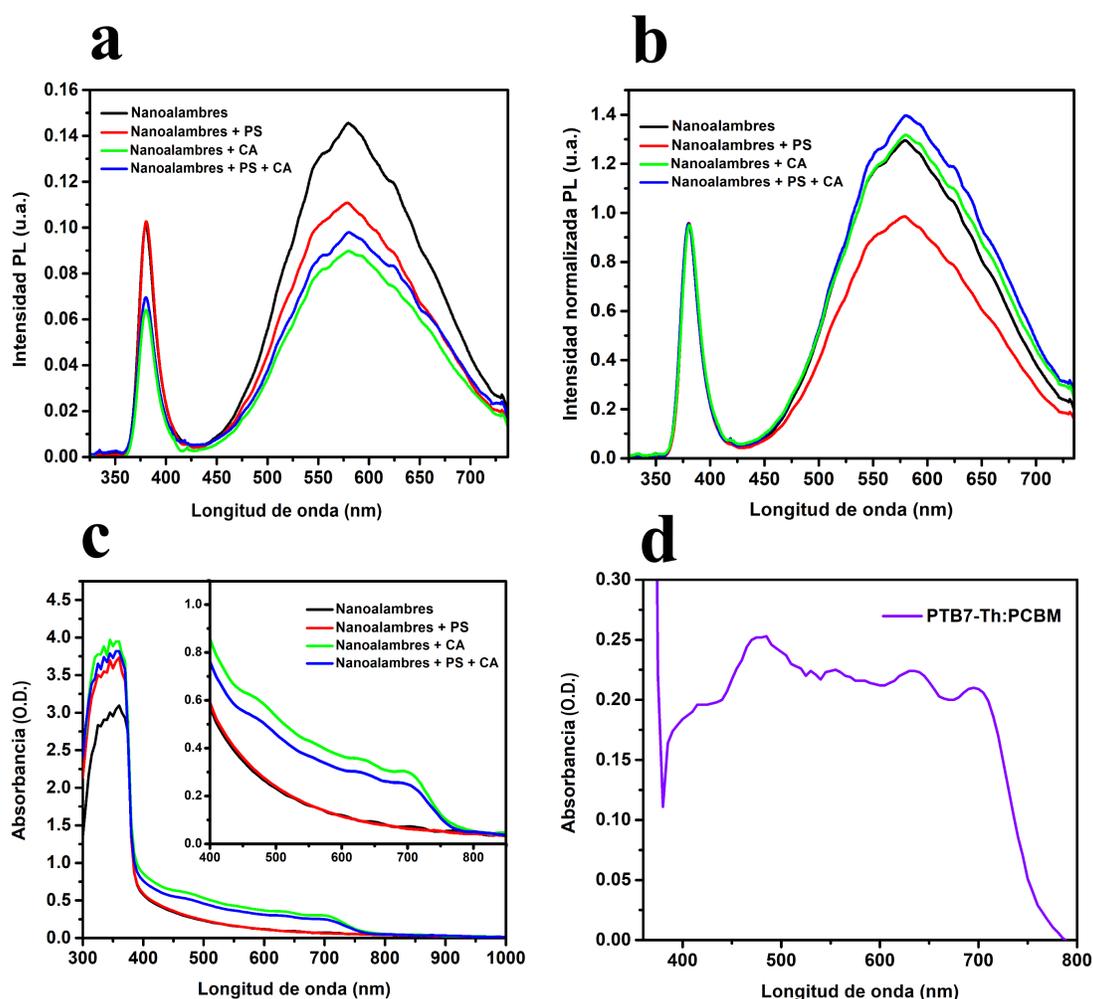


Figura 5.8: Comparación de intensidades PL de capas de nanoalambres de ZnO con capa activa depositada, señal sin normalizar y normalizada (a y b), absorbancia de las mismas muestras (c) y absorbancia solamente de la capa activa (d).

Los espectros de PL fueron medidos en tres diferentes puntos de la muestra para generar las respectivas señales promedio que se presentan en los gráficos. Para el espectro de absorbancia de la unión PTB7-Th:PC₇₁BM, se utilizó la muestra de nanoalambres sin pasivar como referencia.

La Figura 5.8(a) muestra las intensidades PL de las muestras con y sin capa activa (CA). Como se puede observar, la NBE de las muestras con capa orgánica se encuentran desplazadas hacia valores menores de intensidad, esto debido a la absorción que presentan los materiales de la CA (Figura 5.8 (d)) entre 350 *nm* y 750 *nm*, así como la absorción del PS entre 350 *nm* y 400 *nm* [89], como se puede observar en la Figura 5.8(c), en donde se muestra.

Para poder comparar e interpretar correctamente la emisión de los estados superficiales, las intensidades de PL de las muestras fueron normalizadas al punto mas alto del NBE como se muestra en la Figura 5.8(b). Lo anterior se realiza con el propósito de comparar la intensidad de las bandas del DLE, correspondientes a la recombinación de carga debido a la presencia de estados superficiales, con la recombinación en los estados deslocalizados o *band-to-band* en el volumen del ZnO.

Analizando la Figura 5.8 (b), en el caso de la muestra sin pasivar (curva verde), se observa que la intensidad relativa de la DLE apenas difiere del espectro de la muestra con solo nanoalambres, mientras que la emisión de defectos superficiales en la muestra pasivada con PS (curva azul) está desplazada hacia valores mas altos de intensidad comparándola con la emisión de la muestra de nanoalambres pasivados sin CA (curva roja). El incremento de las intensidades en las muestras con capa activa esta relacionado con la generación de carga proveniente de la excitación de los materiales orgánicos. En la muestra sin PS los portadores generados en la CA recombinan en la interfaz con los nanoalambres de ZnO debido a la gran cantidad de imperfecciones en la superficie de estos.

En el caso de la muestra basada en nanoalambres ZnO/PS/CA, el incremento en la intensidad de la emisión superficial puede ser debido varios factores, principalmente estructurales. Uno de estos factores es la no uniformidad del depósito de los materiales activos sobre los nanoalambres pasivados, específicamente la formación de cúmulos de

material entre el arreglo de nanoalambres. Otro aspecto que podría estar afectando dicha unión es el posible daño de la superficie de la capa de poliestireno por el solvente de la solución de la capa activa. Aunque durante el depósito de la capa activa el tiempo de contacto con la solución con los nanoalambres pasivados fue mínimo, es posible que se haya modificado esta superficie aumentando así la cantidad de sitios de recombinación y aumentando la señal de DLE en esta muestra. Además, la existencia de zonas muy gruesas en la capa de PS podría estar obstaculizando el paso de los portadores de carga hacia el ZnO, restringiendo su extracción del dispositivo.

Muchos otros aspectos estructurales deben tomarse en cuenta en futuras implementaciones de nanoalambres de ZnO sintetizados por rutas químicas dentro dispositivos electrónicos híbridos. Si bien la capa de PS induce cierto efecto de pasivante sobre los estados superficiales de los nanoalambres de ZnO, es necesaria una caracterización más extensa de la morfología de este recubrimiento para garantizar la uniformidad de la capa de PS y de los materiales de la capa activa sobre los nanoalambres. Una caracterización estructural complementaria se podría llevar a cabo analizando la una micrografía SEM de la sección transversal de los dispositivos así como estudios de la rugosidad de las capas y la infiltración de los materiales orgánicos en la red de nanoalambres de ZnO para encontrar las condiciones óptimas para la fabricación del dispositivo.

5.4. Espectroscopia de impedancia

Con el propósito de conocer los parámetros intrínsecos de la heterounión, se llevó a cabo espectroscopia de impedancia. Se analizaron las características $C - f$ y $C - V$ para poder encontrar los valores del potencial interconstruido (V_{bi}) creado en la unión así como la constante dieléctrica del polímero ϵ_a y su concentración de portadores $N_{PTB7-Th}$.

La Figura 5.9 muestra las características $C - f$ de los diferentes dispositivos.

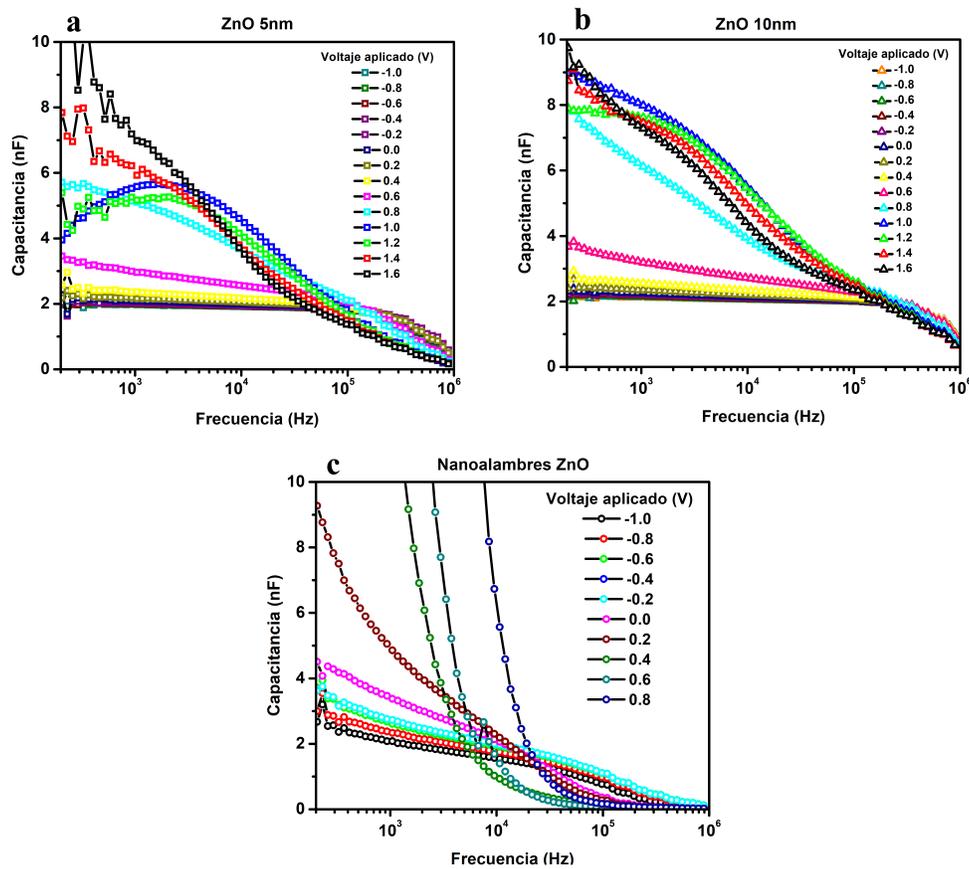


Figura 5.9: Características $C - f$ medidas en oscuridad y a temperatura ambiente. Dispositivos con capas delgadas de ZnO (a y b) y dispositivo con nanoalambres de ZnO (c).

Los espectros fueron obtenidos a diferentes voltajes (desde $-1 V$ hasta $1.6 V$) desde $50 Hz$ y hasta $1 MHz$ para así conocer las diferentes tendencias capacitivas del dispositivo. Para todos los dispositivos, se pueden observar tiempos de relajación de alrededor de 10^{-6} segundos, lo cual coincide con las características de dispositivos con estructuras similares anteriormente reportadas [90]. El tiempo de relajación es el tiempo que le toma a los portadores de carga en regresar a un estado de equilibrio después de haber sido perturbados por impulso externo.

Para las celdas con estructura convencional (capa de ZnO de 5 y $10 nm$) se observa un incremento en la capacitancia a partir de $0.8 V$. Este comportamiento es el esperado para valores de voltaje cercanos al V_{oc} lo cual indica una total inyección de carga en el dispositivo. Para voltajes entre $1 V$ y $1.2 V$ se pueden ver zonas de las curvas en las que la capacitancia permanece constante; en estos rangos de frecuencia es donde las características $C - V$ deben ser analizadas ya que es donde la carga no esta siendo influenciada por procesos de relajación o recombinación [66], lo cual es de suma importancia, por ejemplo, para llevar a cabo los cálculos de las densidades de portadores $N_{PTB7-Th}$.

En el caso del dispositivo con nanolambres de ZnO, se puede identificar una total inyección de carga a partir de $0.2 V$ lo cual está acorde con el valor encontrado para el V_{oc} . Sin embargo, no es posible observar alguna zona con capacitancia constante en todo el rango de frecuencias utilizado en la caracterización. Esto indica que la densidad de portadores en la unión esta siendo opacada por los procesos de relajación y recombinación en las interfaces con los contactos; específicamente por la unión con los nanoalambres de ZnO y la gran cantidad de estados superficiales en éstos. Lo cual explica la caída abrupta de la capacitancia a partir de $0.2 V$.

En la Figura 5.10 se presentan las curvas $C - V$ de los diferentes dispositivos a 1, 10 y 100 kHz . Para los dispositivos con capas delgadas de ZnO, es fácil leer directamente de las gráficas la capacitancia máxima (C_{max}) a bajas y medianas frecuencias, mientras que la capacitancia presente a 100 kHz permanece casi constante. Esto es debido a que los portadores de carga ya no pueden seguir la señal de excitación bajo frecuencias muy altas, por lo que ya no se registran grandes cambios en la capacitancia.

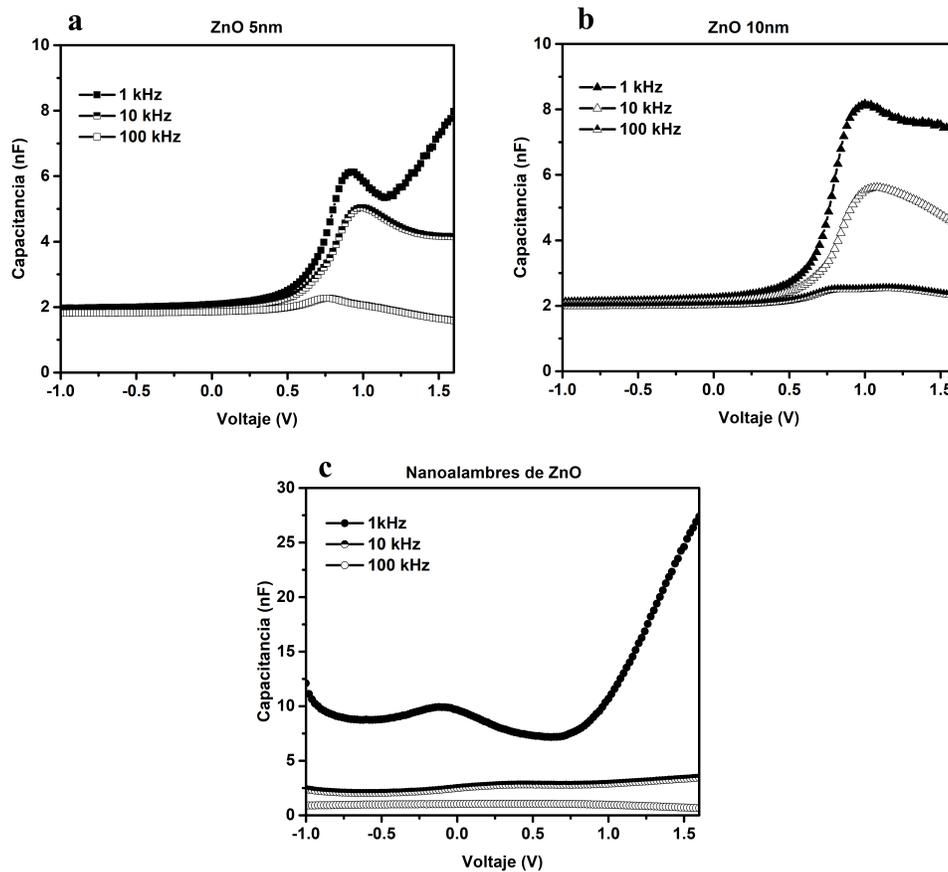


Figura 5.10: Características $C - V$ a diferentes frecuencias. Celdas con capa delgada de ZnO (a y b) y celda con nanoalambres de ZnO (c).

En el caso del dispositivo con nanoalambres, la capacitancia a 1 kHz muestra un comportamiento oscilatorio mayor debido a la influencia de la recombinación de carga en la superficie de los nanoalambres mientras que a medianas y altas frecuencias ya no es posible leer de la gráfica la máxima capacitancia y para 100 kHz , la capacitancia

prácticamente permanece constante.

Tomando en cuenta el área activa de los dispositivos y modelando la celda solar como un condensador de placas paralelas, se pueden encontrar valores experimentales para la constante dieléctrica del PTB7-Th (ϵ_{exp}) en función de C_{max} de las características $C - V$ de las celdas con capa delgada de ZnO. Utilizando la ecuación de la capacitancia geométrica,

$$\epsilon_{exp} = \frac{C_{max}d}{\epsilon_0 A}, \quad (5.4)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, A el área activa de la celda y d el espesor de la capa la cual se considera de 100 nm.

El valor de ϵ_{exp} es identificado como la constante dieléctrica del polímero ya que, al tener una concentración de portadores menor a la del PC₇₁BM, la zona de carga espacial de la unión estará desplazada dentro del PTB7-Th, lo que implica un doblamiento de banda preferencial del material donador como se puede ver en el diagrama de bandas simulado de la Figura 5.7(a). Es este doblamiento de las bandas del PTB7-Th el que está definiendo el valor del V_{bi} el cual restringe al V_{oc} ya que el valor de este último no puede exceder al valor del potencial interno de la unión [79].

Como se puede observar en la Tabla 5.6, los valores aproximados de ϵ_{exp} a diferentes frecuencias varían debido a los defectos en la unión. Los valores estimados para el dispositivo con la capa de ZnO de 10 nm son ligeramente más altos lo cual puede ser ocasionado por el mayor espesor de esta capa. Se han reportado valores experimentales para las constantes dieléctricas en estructuras similares de ~ 3.5 [85].

Tabla 5.6: Valores de la constante dieléctrica del PTB7-Th en función de la capacitancia máxima.

Frecuencia (kHz)	C_{max} (nF) ZnO 5nm	ϵ_{exp}	C_{max} (nF) ZnO 10nm	ϵ_{exp}
1	6.12	9.88	8.15	13.15
10	5.02	8.10	5.61	9.05
100	2.27	3.66	2.57	4.14

Sin embargo, grandes diferencias en los valores de ϵ aproximados experimentalmente son esperados en semiconductores orgánicos, especialmente a bajas frecuencias ($<100\text{ KHz}$). Además, la resistencia en serie presentada en las interfaces con los electrodos puede variar con la frecuencia y afectar directamente las mediciones de capacitancia si no se tiene una unión óhmica perfecta [91]. Los estados en la interfaz entre el PEDOT-PSS y el ZnO que limitan la extracción de carga también pueden afectar la capacitancia analizada, como se puede observar en los tiempos de relajación de los portadores de la figura 5.9(b) y los valores más altos para la C_{max} en el dispositivo con la capa de ZnO de 10 nm .

Utilizando el área activa de la celda solar y $\epsilon_{exp} = 6$ en la ecuación 3.9 se calcularon la densidad de portadores $N_{PTB7-Th}$ y el valor del potencial interconstruido V_{bi} en la unión a 1 kHz , como se muestra en la Figura 5.11. A pesar de la diferencia entre el valor de la constante dieléctrica aproximada experimentalmente y los valores ya reportados, no hay cambios significativos en el cálculo de las densidades de portadores.

Los valores encontrados para el V_{bi} , 0.966 V y 0.946 V en los dispositivos con capa delgada de ZnO de 5 nm y 10 nm respectivamente, concuerdan con los valores obtenidos en las simulaciones de los diagramas de bandas y con los reportados para dispositivos con los mismos materiales de la capa activa ($\sim 0.1\text{ V}$) [92].

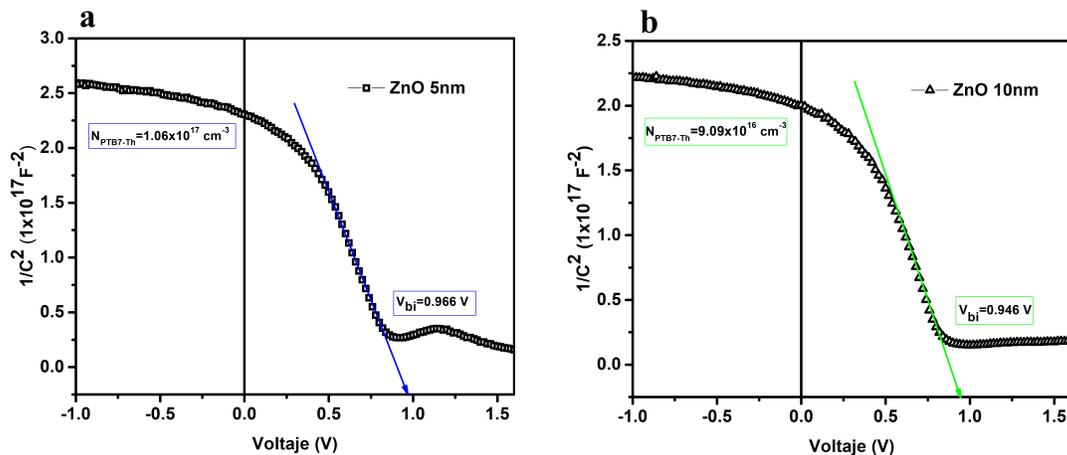


Figura 5.11: $1/C^2$ vs. V a 1 kHz . Dispositivos de estructura convencional con capa de ZnO 5 nm (a) y 10 nm (b).

La densidad de portadores encontrada para ambos dispositivos es muy similar estando alrededor de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y está de acuerdo con los datos reportados en la literatura con similares tiempos de relajación de los portadores [93, 94]. Este valor puede variar de acuerdo a la cantidad de defectos y la densidad de estados trampa en la interfaz entre los materiales.

Las oscilaciones a frecuencias relativamente bajas (1 kHz) son capaces de activar los estados más profundos en la unión y en la zona de carga espacial, es por eso que a dichas frecuencias se pueden registrar capacitancias más altas [79]. El hecho de que la zona de carga espacial esté inmersa en el PTB7-Th, hace que la capacitancia se vea afectada directamente por los portadores de carga atrapados en estos estados que no son capaces de responder a frecuencias más altas. El análisis anterior muestra la gran dependencia de la capacitancia y la constante dieléctrica con la dispersión de las oscilaciones a través del dispositivo, así como las características intrínsecas de cada interfaz como lo es la densidad de estados trampa y la resistencia en serie entre los diferentes componentes del dispositivo.

Realizando un análisis a profundidad de las características $C - f$ se puede calcular la densidad de estados trampa (DOS) en la zona de carga espacial inmersa en el PTB7-Th y en la interfaz con el material aceptor. Las grandes capacitancias observadas en las curvas de la Figura 5.9 han sido asociadas a la capacidad de las bajas frecuencias de activar los estados más profundos en la interfaz [79]. En posteriores trabajos se hará uso del análisis de fotoconductividad como caracterización complementaria a la espectroscopia de impedancia para tener no solamente una aproximación de los estados trampa en la interfaz $p - n$ sino también los estados e imperfecciones distribuidos en el volumen de los materiales.

Recientemente se ha demostrado que, en dispositivos con contactos selectivos, el V_{bi} es originado por la unión abrupta $p - n$ y el doblamiento de banda del material donador debido a la diferencia de concentración de carga entre ambos materiales y alineación de los niveles de Fermi en la interfaz [71]. La densidad de estados trampa e impurezas presentes en la interfaz, afectan directamente el máximo valor del V_{bi} . [79].

Una manera de mejorar el valor del V_{bi} , es aumentando la densidad de portadores

del material donador $N_{PTB7-Th}$, lo cual aumentaría la difusión de portadores mayoritarios del polímero hacia el fullereno y mejorando así la zona de carga espacial [71]. Sin embargo, se debe encontrar un buen balance entre las densidades de portadores de carga de los materiales, ya que el espesor de la zona de carga espacial es indirectamente proporcional a la densidad de portadores.

Otra alternativa para aumentar el valor del V_{bi} y por consiguiente el máximo valor alcanzable del V_{oc} es mejorar la morfología de las capas depositadas, lo cual disminuiría la densidad de estados trampa en la unión y en el volumen de los materiales activos disminuyendo así la recombinación asistida en la interfaz, aumentando el valor del V_{oc} y por tanto de la eficiencia de conversión energética η .

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de investigación se estudió el transporte y recombinación de carga en celdas solares orgánicas con nanoestructuras de ZnO (nanoalambres y capas ultradelgadas). Los nanoalambres de ZnO fueron sintetizados utilizando el método de depósito en fase líquida sobre sustratos de ITO y posteriormente caracterizadas utilizando microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de absorbancia.

Con el propósito de pasivar los estados superficiales de los nanoalambres, estos fueron recubiertos con una capa ultra delgada de poliestireno. Utilizando espectroscopia de fotoluminiscencia se confirmó un efecto pasivante en la señal emisión de dichos estados superficiales comparando la emisión relativa de los estados superficiales de muestras con y sin poliestireno. Las capas de nanoalambres pasivados y capas ultradelgadas de ZnO (5 nm y 10 nm) depositadas sobre sustratos de ITO fueron utilizadas para la fabricación de celdas solares orgánicas de estructura inversa y convencional, respectivamente, utilizando al polímero PTB7-Th y al metafullereno PC₇₁BM como materiales activos.

Los dispositivos fabricados fueron caracterizados eléctricamente. De las curvas $J-V$ en iluminación se extrajeron los parámetros fotovoltaicos y se calcularon eficiencias de conversión energética de 0.021 % para el dispositivo con nanoalambres, mientras que para las celdas con capas ultra delgadas de ZnO de 5 nm y 10 nm, 3.979 % y 3.035 %, respectivamente.

Para identificar los mecanismos de transporte y recombinación de carga a través de la estructura de los dispositivos y que se encuentran afectando a los parámetros fotovoltaicos, principalmente a la corriente de saturación inversa J_0 y al V_{oc} , se modelaron las curvas $J - V$ en oscuridad y se extrajeron los parámetros del diodo. Considerando a la emisión termoiónica de portadores como el principal mecanismo de transporte a través de la interfaz entre los materiales activos, se calcularon las alturas de las barreras ϕ_b en la interfaz y utilizando los parámetros extraídos, se encontraron valores teóricos para el V_{oc} . El buen acuerdo entre los valores teóricos y experimentales del V_{oc} indican que los mecanismos de recombinación afectando a J_0 y por lo tanto, al V_{oc} , son los mismos en oscuridad como bajo iluminación. Los valores encontrados para las barreras ϕ_b concuerdan con los valores reportados para la energía de activación E_a , lo que señala que el principal mecanismo afectando a la corriente de recombinación es recombinación en la interfaz asistida por tunelamiento. Es necesario realizar caracterizaciones $J - V - T$ para identificar la presencia de otros mecanismos de transporte y recombinación de carga a través del dispositivo.

Los diagramas de bandas en equilibrio de los dispositivos fueron simulados utilizando parámetros intrínsecos de los materiales utilizados. Las alturas de las barreras ϕ_b en la interfaz entre los materiales activos resultaron estar de acuerdo con los valores calculados utilizando la teoría de emisión termoiónica. Para el caso del dispositivo con nanoalambres de ZnO, la similitud entre la altura de la barrera calculada a partir de la corriente en oscuridad y la barrera simulada de la interfaz del PTB7-Th y los nanoalambres de ZnO indica que es dicha interfaz la que se encuentra dominando a la corriente y por tanto, donde los procesos de recombinación de carga no permiten la correcta extracción de portadores del dispositivo.

Utilizando espectroscopia de fotoluminiscencia se estudió la interacción entre la capa de nanoalambres pasivada con poliestireno y la capa activa. Si bien la capa de poliestireno mostró tener un efecto pasivante en la emisión de estados superficiales de los nanoalambres de ZnO, la no uniformidad de dicha capa sobre los nanoalambres permite por un lado, el contacto directo de los nanoalambres con los materiales activos en aquellas zonas que no fueron cubiertas y, además, restringe el paso de la carga en

las regiones en donde la capa de poliestireno es más gruesa, haciendo a esta interfaz la principal responsable de la recombinación y pobre extracción de carga en este dispositivo. Garantizar la uniformidad de la capa pasivante es de vital importancia para futuras aplicaciones de nanoalambres de ZnO sintetizados por rutas químicas en dispositivos electrónicos híbridos.

Espectroscopia de impedancia se llevó a cabo para extraer parámetros intrínsecos de la heterounión. De las características $C - f$ se encontraron tiempos de relajación de 10^{-6} segundos, consistentes con los ya reportados para dispositivos orgánicos. Aproximando al dispositivo como un condensador de placas paralelas y utilizando la capacitancia máxima observada en las curvas $C - V$, se calcularon valores aproximados de la constante dieléctrica del PTB7-Th a diferentes frecuencias que se utilizaron para calcular la densidad de portadores del polímero ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y se encontraron valores del V_{bi} ($\sim 0.97 \text{ V}$) consistentes con los valores aproximados a partir de las simulaciones realizadas.

Se observó una gran dependencia de la capacitancia y de la constante dieléctrica con la frecuencia de la señal a través del dispositivo. Las oscilaciones a frecuencias bajas son capaces de activar los estados más profundos en la interfaz y en la zona de carga espacial. El hecho de que la zona de carga espacial este inmersa en el PTB7-Th, hace que la capacitancia este afectada directamente por los portadores atrapados en los estados que no son capaces de responder a frecuencias altas, al igual que densidad de portadores. El potencial interconstruido V_{bi} , originado por el doblamiento de bandas en la interfaz debido al alineamiento de los niveles de Fermi y que define el máximo valor alcanzable por el V_{oc} es afectado por la densidad de estados trampa e impurezas en la unión $p - n$. Realizando un análisis más profundo de las características $C - f$ se puede calcular la densidad de estados trampa en la interfaz. Es necesario complementar estos resultados realizando un análisis de fotoconductividad para conocer también la distribución de los estados trampa y de imperfecciones en el volumen de los materiales. Mejorando la morfología de las capas depositadas disminuiría la densidad de estados trampa en las interfaces, aumentando así el valor del V_{bi} , el máximo valor alcanzable del V_{oc} .

Referencias

- [1] I. E. Agency, “Global Energy & CO₂ Status Report,” *Global Energy & CO₂ Status Report*, no. March, pp. 1–15, 2018. [Online]. Available: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/GEICO2017.pdf>
- [2] International Energy Agency, “World Energy Outlook Spanish Translation,” *World Energy Outlook*, 2019. [Online]. Available: www.iea.org/t&c/
- [3] L. Beltrán Rodríguez, R. Alexandri Rionda, J. Cafaggi Félix, S. Barrera Rios, B. Hernandez Miranda, and M. Gerrero Hernandez, “Balance Nacional de Energía 2017,” *Secretaría de Energía, Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. México.*, pp. 23–24, 2018.
- [4] D. M. Chapin, C. Fuller, and G. Pearson, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power,” *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677, 1954.
- [5] W. Tress, “Organic solar cells,” in *Organic Solar Cells*. Springer, 2014, pp. 67–214.
- [6] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Applied Physics Letters*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [7] X. Che, Y. Li, Y. Qu, and S. R. Forrest, “High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum-and solution-processed subcells with 15 % efficiency,” *Nature Energy*, vol. 3, no. 5, p. 422, 2018.

- [8] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia *et al.*, “Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency,” *Science*, vol. 361, no. 6407, pp. 1094–1098, 2018.
- [9] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, and L. Ding, “18cells,” *Science Bulletin*, vol. 65, no. 4, pp. 272 – 275, 2020. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095927320300013>
- [10] K. Takanezawa, K. Hirota, Q.-S. Wei, K. Tajima, and K. Hashimoto, “Efficient charge collection with zno nanorod array in hybrid photovoltaic devices,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 19, pp. 7218–7223, 2007.
- [11] J. W. Lim, D. K. Hwang, K. Y. Lim, M. Kang, S.-C. Shin, H.-S. Kim, W. K. Choi, and J. W. Shim, “Zno-morphology-dependent effects on the photovoltaic performance for inverted polymer solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 169, pp. 28–32, 2017.
- [12] J. Nolasco, A. Sánchez-Díaz, R. Cabré, J. Ferré-Borrull, L. Marsal, E. Palomares, and J. Pallares, “Relation between the barrier interface and the built-in potential in pentacene/c 60 solar cell,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 1, p. 134, 2010.
- [13] F. Yang and S. R. Forrest, “Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells,” *ACS nano*, vol. 2, no. 5, pp. 1022–1032, 2008.
- [14] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [15] T. Markvart, A. McEvoy, and L. Castaner, *Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*. Elsevier, 2003.
- [16] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt, R. Corkish, and A. Sproul, *Applied photovoltaics*. Routledge, 2013.

- [17] T. Zhang, M. Wang, and H. Yang, “A review of the energy performance and life-cycle assessment of building-integrated photovoltaic (bipv) systems,” *Energies*, vol. 11, no. 11, p. 3157, 2018.
- [18] A. K. Shukla, K. Sudhakar, and P. Baredar, “A comprehensive review on design of building integrated photovoltaic system,” *Energy and Buildings*, vol. 128, pp. 99–110, 2016.
- [19] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Głowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, “Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility,” *Nature communications*, vol. 3, p. 770, 2012.
- [20] L. Duan and A. Uddin, “Progress in stability of organic solar cells,” *Advanced Science*, vol. 7, no. 11, p. 1903259, 2020.
- [21] W. C. Choy, *Organic solar cells: materials and device physics*. Springer, 2012.
- [22] F. So, *Organic electronics: materials, processing, devices and applications*. CRC press, 2009.
- [23] I. Kymissis, “The physics of organic semiconductors,” in *Organic Field Effect Transistors*. Springer, 2009, pp. 1–12.
- [24] H. Fu, Z. Wang, and Y. Sun, “Advances in non-fullerene acceptor based ternary organic solar cells,” *Solar RRL*, vol. 2, no. 1, p. 1700158, 2018.
- [25] A. I. Hochbaum and P. Yang, “Semiconductor nanowires for energy conversion,” *Chemical reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 527–546, 2009.
- [26] T. M. Clarke and J. R. Durrant, “Charge photogeneration in organic solar cells,” *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6736–6767, 2010.
- [27] J. C. Nolasco Montaña *et al.*, “On transport mechanisms in solar cells involving organic semiconductors,” Ph.D. dissertation, Universitat Rovira i Virgili, 2011.
- [28] D. A. Neamen *et al.*, *Semiconductor physics and devices*. McGraw-Hill New York, 1997, vol. 3.

- [29] P. Kumar, *Organic solar cells: device physics, processing, degradation, and prevention*. CRC Press, 2016.
- [30] 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*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1791, 1995.
- [31] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, “Conjugated polymer-based organic solar cells,” *Chemical reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338, 2007.
- [32] P. Berger and M. Kim, “Polymer solar cells: P3ht:pcbm and beyond,” *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 10, p. 013508, 02 2018.
- [33] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, and S.-A. Chen, “Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (ptb7-th) for high performance,” *Advanced materials*, vol. 25, no. 34, pp. 4766–4771, 2013.
- [34] P. H. Wöbkenberg, D. D. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Cölle, and T. D. Anthopoulos, “High mobility n-channel organic field-effect transistors based on soluble c60 and c70 fullerene derivatives,” *Synthetic Metals*, vol. 158, no. 11, pp. 468–472, 2008.
- [35] Q. Wan, X. Guo, Z. Wang, W. Li, B. Guo, W. Ma, M. Zhang, and Y. Li, “10.8 % efficiency polymer solar cells based on ptb7-th and pc71bm via binary solvent additives treatment,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 36, pp. 6635–6640, 2016.
- [36] Merck, “Poly([2,6-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3-b]dithiophene]{3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}).” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/794333?lang=es®ion=MX>
- [37] D. Kronholm and J. C. Hummelen, “Fullerene-based n-type semiconductors in organic electronics,” *Material Matters*, vol. 2, pp. 16–20, 2007.

- [38] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, “P3ht: Pcbm, best seller in polymer photovoltaic research,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 31, pp. 3597–3602, 2011.
- [39] N. C. Miller, S. Sweetnam, E. T. Hoke, R. Gysel, C. E. Miller, J. A. Bartelt, X. Xie, M. F. Toney, and M. D. McGehee, “Molecular packing and solar cell performance in blends of polymers with a bisadduct fullerene,” *Nano letters*, vol. 12, no. 3, pp. 1566–1570, 2012.
- [40] P. H. Wöbkenberg, D. D. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Cölle, and T. D. Anthopoulos, “High mobility n-channel organic field-effect transistors based on soluble c60 and c70 fullerene derivatives,” *Synthetic Metals*, vol. 158, no. 11, pp. 468–472, 2008.
- [41] L. Fernandes, H. Gaspar, J. P. Tomé, F. Figueira, and G. Bernardo, “Thermal stability of low-bandgap copolymers ptb7 and ptb7-th and their bulk heterojunction composites,” *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 2, pp. 515–532, 2018.
- [42] L. Lu, W. Chen, T. Xu, and L. Yu, “High-performance ternary blend polymer solar cells involving both energy transfer and hole relay processes,” *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, 2015.
- [43] Merck, “[6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester, mixture of isomers.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684465?lang=es®ion=MX>
- [44] M. Graetzel, R. A. Janssen, D. B. Mitzi, and E. H. Sargent, “Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics,” *Nature*, vol. 488, no. 7411, p. 304, 2012.
- [45] M. Yamaguchi, “Iii–v compound multi-junction solar cells: present and future,” *Solar energy materials and solar cells*, vol. 75, no. 1-2, pp. 261–269, 2003.
- [46] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. Chang, and T. J. Marks, “p-type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in

- polymer bulk-heterojunction solar cells,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 8, pp. 2783–2787, 2008.
- [47] Merck, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate).” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/655201?lang=es®ion=MX>
- [48] Y. Meng, Z. Hu, N. Ai, Z. Jiang, J. Wang, J. Peng, and Y. Cao, “Improving the stability of bulk heterojunction solar cells by incorporating ph-neutral pedot: Pss as the hole transport layer,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 7, pp. 5122–5129, 2014.
- [49] Z. He, C. Zhang, X. Xu, L. Zhang, L. Huang, J. Chen, H. Wu, and Y. Cao, “Largely enhanced efficiency with a pfn/al bilayer cathode in high efficiency bulk heterojunction photovoltaic cells with a low bandgap polycarbazole donor,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 27, pp. 3086–3089, 2011.
- [50] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim *et al.*, “A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics,” *Science*, vol. 336, no. 6079, pp. 327–332, 2012.
- [51] M. S. Mahajan, D. Marathe, S. S. Ghosh, V. Ganesan, and J. V. Sali, “Changes in in-plane electrical conductivity of pedot: Pss thin films due to electric field induced dipolar reorientation,” *RSC advances*, vol. 5, no. 105, pp. 86 393–86 401, 2015.
- [52] H.-Y. Park, D. Lim, K.-D. Kim, and S.-Y. Jang, “Performance optimization of low-temperature-annealed solution-processable zno buffer layers for inverted polymer solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 21, pp. 6327–6334, 2013.
- [53] J. Huang, Z. Yin, and Q. Zheng, “Applications of zno in organic and hybrid solar cells,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 10, pp. 3861–3877, 2011.

- [54] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, "Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned zno nanorod arrays," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 3, p. 035605, 2007.
- [55] Y. Gao, I. Gereige, A. El Labban, D. Cha, T. T. Isimjan, and P. M. Beaujuge, "Highly transparent and uv-resistant superhydrophobic sio₂-coated zno nanorod arrays," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 2219–2223, 2014.
- [56] N. Mott, "Conduction in polar crystals. ii. the conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 34, pp. 500–506, 1938.
- [57] W. Schottky, "Halbleitertheorie der sperrschicht," *Naturwissenschaften*, vol. 26, no. 52, pp. 843–843, 1938.
- [58] Rotometals, "Roto144F Low Melt Fusible Ingot Alloy (Field's Metal)." [Online]. Available: <https://www.rotometals.com/roto144f-low-melt-fusible-ingot-alloy-fields-metal/>
- [59] D. Barreiro-Argüelles, G. Ramos-Ortiz, J.-L. Maldonado, E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-Borja, M.-A. Meneses-Nava, and J. C. Nolasco, "Stability study in organic solar cells based on PTB7:PC71BM and the scaling effect of the active layer," *Solar Energy*, vol. 163, pp. 510–518, 2018.
- [60] J. C. Nolasco, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, O. Barbosa-Garcia, B. Ecker, and E. Von Hauff, "Polymer/cathode interface barrier limiting the open circuit voltage in polymer: fullerene organic bulk heterojunction solar cells: A quantitative analysis," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 4, p. 23_1, 2014.
- [61] Matweb, "Indium Corp. Indalloy® 174 Bi-In-Sn Fusible Alloy." [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=cdd1ba0c03174190b64c80efba195358>
- [62] D. R. Cairns, R. P. Witte, D. K. Sparacin, S. M. Sachsman, D. C. Paine, G. P. Crawford, and R. Newton, "Strain-dependent electrical resistance of tin-doped

- indium oxide on polymer substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 11, pp. 1425–1427, 2000.
- [63] S. A. Bashar, “Study of indium tin oxide (ito) for novel optoelectronic devices,” *UMIST, Manchester*, pp. 106–109, 1998.
- [64] N. R. Armstrong, P. A. Veneman, E. Ratcliff, D. Placencia, and M. Brumbach, “Oxide contacts in organic photovoltaics: Characterization and control of near-surface composition in indium- tin oxide (ito) electrodes,” *Accounts of chemical research*, vol. 42, no. 11, pp. 1748–1757, 2009.
- [65] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, “Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure,” *Nature photonics*, vol. 6, no. 9, p. 591, 2012.
- [66] B. Ecker, J. C. Nolasco, J. Pallarés, L. F. Marsal, J. Posdorfer, J. Parisi, and E. von Hauff, “Degradation effects related to the hole transport layer in organic solar cells,” *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 14, pp. 2705–2711, 2011.
- [67] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2006.
- [68] S. A. Hawks, G. Li, Y. Yang, and R. A. Street, “Band tail recombination in polymer: fullerene organic solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 7, p. 074503, 2014.
- [69] U. Rau, A. Jasenek, H. Schock, F. Engelhardt, and T. Meyer, “Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 298–302, 2000.
- [70] H. Bethe, “Mit radiation lab,” *Report*, vol. 43, p. 12, 1942.
- [71] J. Nolasco, A. Castro-Carranza, Y. León, C. Briones-Jurado, J. Gutowski, J. Parisi, and E. von Hauff, “Understanding the open circuit voltage in organic solar

- cells on the basis of a donor-acceptor abrupt ($p - n^{++}$) heterojunction,” *Solar Energy*, vol. 184, pp. 610–619, 2019.
- [72] J. B. Baxter, A. Walker, K. Van Ommering, and E. Aydil, “Synthesis and characterization of zno nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 11, p. S304, 2006.
- [73] M. Guo, P. Diao, and S. Cai, “Hydrothermal growth of well-aligned zno nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 6, pp. 1864–1873, 2005.
- [74] S. Bley, A. Castro-Carranza, E. Tansey, W. Seemann, and J. Gutowski, “Impact of a polystyrene-based passivating interlayer on hybrid polymer/zno nanowire heterojunctions,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 864, no. 1. IOP Publishing, 2017, p. 012044.
- [75] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,” *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966.
- [76] E. Davis and N. Mott, “Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors,” *Philosophical Magazine*, vol. 22, no. 179, pp. 0903–0922, 1970.
- [77] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, and M. Miki-Yoshida, “Optical band gap estimation of zno nanorods,” *Materials Research*, vol. 19, pp. 33–38, 2016.
- [78] J. Cui, “Zinc oxide nanowires,” *Materials Characterization*, vol. 64, pp. 43–52, 2012.
- [79] E. Tansey *et al.*, “Analysis of morphology, electrical characteristics and density of states in organic ptb7:pc71bm solar cells,” Master’s thesis, Universität Bremen, 2017.

- [80] C. Xiong, J. Sun, H. Yang, and H. Jiang, “Real reason for high ideality factor in organic solar cells: Energy disorder,” *Solar Energy*, vol. 178, pp. 193–200, 2019.
- [81] K. Tvingstedt and C. Deibel, “Temperature dependence of ideality factors in organic solar cells and the relation to radiative efficiency,” *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 9, p. 1502230, 2016.
- [82] R. Varache, C. Leendertz, M. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, and L. Korte, “Investigation of selective junctions using a newly developed tunnel current model for solar cell applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 141, pp. 14–23, 2015.
- [83] S. F. Hoeffler, T. Rath, N. Pastukhova, E. Pavlica, D. Scheunemann, S. Wilken, B. Kunert, R. Resel, M. Hobisch, S. Xiao *et al.*, “The effect of polymer molecular weight on the performance of ptb7-th: O-idtbr non-fullerene organic solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 20, pp. 9506–9516, 2018.
- [84] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, I. Mora-Seró, Y. Luo, and J. Bisquert, “Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of zno nanowire arrays,” *physica status solidi (a)*, vol. 205, no. 10, pp. 2345–2350, 2008.
- [85] S. Foster, F. Deledalle, A. Mitani, T. Kimura, K.-B. Kim, T. Okachi, T. Kirchartz, J. Oguma, K. Miyake, J. R. Durrant *et al.*, “Electron collection as a limit to polymer: Pcbm solar cell efficiency: Effect of blend microstructure on carrier mobility and device performance in ptb7: Pcbm,” *Advanced energy materials*, vol. 4, no. 14, p. 1400311, 2014.
- [86] S. Nam, J. Seo, S. Woo, W. H. Kim, H. Kim, D. D. Bradley, and Y. Kim, “Inverted polymer fullerene solar cells exceeding 10% efficiency with poly (2-ethyl-2-oxazoline) nanodots on electron-collecting buffer layers,” *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pp. 1–9, 2015.

- [87] F. Deschler, D. Riedel, B. Ecker, E. von Hauff, E. Da Como, and R. C. MacKenzie, "Increasing organic solar cell efficiency with polymer interlayers," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 3, pp. 764–769, 2013.
- [88] J. Sun, Z. Zhang, X. Yin, J. Zhou, L. Yang, R. Geng, F. Zhang, R. Zhu, J. Yu, and W. Tang, "High performance non-fullerene polymer solar cells based on ptb7-th as the electron donor with 10.42% efficiency," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 6, pp. 2549–2554, 2018.
- [89] T. Li, C. Zhou, and M. Jiang, "Uv absorption spectra of polystyrene," *Polymer Bulletin*, vol. 25, no. 2, pp. 211–216, 1991.
- [90] A. Castro-Chacón, A. Castro-Carranza, J. Gutowski, O. Amargós-Reyes, J. L. Maldonado, A. Vázquez, and J. C. Nolasco, "Electrical characteristics of ternary solar cells based on PTB7:PCBM:ICBA," in *2019 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC)*, 2019, pp. 1–4.
- [91] M. Estrada, F. Ulloa, M. Avila, J. Sánchez, A. Cerdeira, A. Castro-Carranza, B. Iñíguez, L. F. Marsal, and J. Pallarés, "Frequency and voltage dependence of the capacitance of mis structures fabricated with polymeric materials," *IEEE transactions on electron devices*, vol. 60, no. 6, pp. 2057–2063, 2013.
- [92] Q. Liu, J. Toudert, F. Liu, P. Mantilla-Perez, M. M. Bajo, T. P. Russell, and J. Martorell, "Circumventing uv light induced nanomorphology disorder to achieve long lifetime ptb7-th: Pcbm based solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 21, p. 1701201, 2017.
- [93] J. Wang, S. Xie, D. Zhang, R. Wang, Z. Zheng, H. Zhou, and Y. Zhang, "Ultra-narrow bandgap non-fullerene organic solar cells with low voltage losses and a large photocurrent," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 41, pp. 19934–19940, 2018.

- [94] R. Sharma, H. Lee, V. Gupta, H. Kim, M. Kumar, C. Sharma, S. Chand, S. Yoo, and D. Gupta, “Photo-physics of ptb7, pcbm and icba based ternary solar cells,” *Organic Electronics*, vol. 34, pp. 111–117, 2016.