



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Fabricación de células solares orgánicas: uso de capas conductoras de huecos

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Carlos López Zambrana
Director: Javier Padilla Martínez
Codirector: José Abad López



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 28/09/2017

ÍNDICE

1. Introducción.....	I
1.1. Situación actual de las energías renovables	I
1.2. Breve historia de la energía fotovoltaica	2
2. Células solares orgánicas.....	5
2.1. Introducción y conceptos	5
2.2. Polímeros conjugados.....	6
2.3. Principio de operación.....	7
2.4. Parámetros principales.....	9
2.5. Diferentes tipos de oscs según el tipo de unión	II
2.5.1. Células de capa sencilla	II
2.5.2. Heterounión simple.....	12
2.5.3. Heterounión dispersa	13
2.5.4. Células tándem.....	14
2.6. Configuración de los dispositivos: directa e invertida	15
2.7. Técnicas de fabricación	17
3. Planificación y objetivos	19
4. Materiales	21
4.1. Sustratos y electrodo de ITO	21
4.2. ZnO.....	22
4.3. Capa fotoactiva	22
4.3.1. Material aceptor de electrones: PCBM.....	22
4.3.2. Material donador de electrones: P3HT	23
4.4. V ₂ O ₅	24
5. Desarrollo experimental	25
5.1. Preparación de los sustratos	25
5.2. Fabricación de la capa de ZnO	26
5.3. Fabricación de la capa fotoactiva	27

5.4. Fabricación de la capa de V_2O_5	29
5.5. Tratamiento térmico o <i>annealing</i>	30
5.6. Fabricación del electrodo de Ag mediante evaporación	30
5.7. Fabricación del delectrodo de Ag mediante <i>screenprinting</i>	31
5.2. Caracterización	33
6. Resultados.....	35
6.1 células fabricadas sin HTL	35
6.2. Pedot como HTL.....	36
6.3. Inclusión de V_2O_5 como HTL.....	37
6.3.1. Influencia de la temperatura de <i>annealing</i>	38
6.3.2. Uso de V_2O_5 envejecido	39
6.4. Evaporación después de <i>screenprinting</i>	40
6.5. Uso de multicapas de plata	49
7. Conclusiones	51
8. Bibliografía.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo mundial de energía primaria entre los años 1980 y 2015.....	1
Figura 2. Evolución de las eficiencias obtenidas en dispositivos fotovoltaicos.....	3
Figura 3: Formación de orbitales híbridos sp^2 en el átomo de carbono.....	6
Figura 4. Enlaces σ y π en la molécula de eteno.....	7
Figura 5: Disociación de excitones en la intercara donador-aceptor.....	8
Figura 6. Curva I-V para una célula solar orgánica en oscuridad y bajo iluminación.....	11
Figura 7. Estructura de una OSC de capa única.....	12
Figura 8. Estructura de una OSC de heterounión simple.....	13
Figura 9. Estructura de una OSC de heterounión dispersa.....	13
Figura 10. Estructura de una célula tandem con dos heterouniones.....	15
Figura 11. Configuraciones directa e inversa en OSCs.....	16
Figura 12. Estructura molecular del PCBM.....	23
Figura 13. Estructura molecular del P3HT.....	23
Figura 14. Esquema ilustrativo del aspecto del sustrato tras la limpieza.....	26
Figura 15. Limpieza de los sustratos.....	26
Figura 16. Disolución de ZnO.....	27
Figura 17. Materiales utilizados para la fabricación de la capa fotoactiva.....	28
Figura 18. Sustratos tras la deposición y limpieza de la capa fotoactiva.....	28
Figura 19. Disolución de óxido de vanadio y óxido triisopropoxido.....	29
Figura 20. Horno utilizado para realizar el <i>annealing</i> térmico.....	30
Figura 21. Cámara de evaporación.....	31
Figura 22. <i>Screenprinter</i> utilizado.....	32
Figura 23. Malla a través de la cual se realiza la impresión de los electrodos.....	32
Figura 24. Esquema frontal de las células terminadas.....	32
Figura 25. Estructura de las OSC fabricadas.....	33
Figura 26. Simulador solar <i>Abet Technologies Sun2000</i>	34
Figura 27. Software <i>LabView</i>	34

Figura 28. Curva de OSC equivalente a una resistencia pura.	35
Figura 29. Mojado de las distintas disoluciones de PEDOT:IPA.....	36
Figura 30. Evolución temporal de curva I-V de una célula.....	42
Figura 31. Imagen SEM de la superficie del electrodo de plata, escala de 30 μm	43
Figura 32. Análisis EDX de la superficie del electrodo de plata, muestra M1.	43
Figura 33. Imagen SEM de la superficie del electrodo de plata, escala de 500 μm	44
Figura 34. Imágenes SEM de la superficie del electrodo de plata a diferentes escalas.	44
Figura 35. Análisis EDX de las distintas regiones de la superficie del electrodo de plata.....	45
Figura 36. Imagen SEM de la superficie del electrodo de plata depositado por evaporación.....	46
Figura 37. Imagen SEM de la superficie del electrodo de plata depositado por evaporación.....	46
Figura 38. Análisis EDX de la superficie del electrodo de plata fabricado por evaporación.....	47
Figura 39. Imagen SEM de uno de los núcleos observados en la superficie del electrodo.....	47
Figura 40. Análisis EDX de los núcleos visibles en la superficie del electrodo de plata evaporado.	48
Figura 41. Análisis EDX de los agregados visibles en los núcleos.	48
Figura 42. Imágenes SEM de los electrodos realizados mediante <i>screenprinting</i>	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Cronograma de seguimiento del presente trabajo.....	19
Tabla 2. Resultados obtenidos para células fabricadas con y sin HTL.	37
Tabla 3. Resultados obtenidos para células fabricadas con <i>annealing</i> más corto y a mayor temperatura. Electrodo fabricado mediante <i>screenprinting</i>	38
Tabla 4. Resultados obtenidos para células fabricadas con <i>annealing</i> más corto y a mayor temperatura. Electrodo fabricado mediante evaporación.....	38
Tabla 5. Resultados de eficiencias para células fabricadas con HTL, evaporación y <i>annealing</i> convencional.....	39
Tabla 6. Resultados obtenidos para células fabricadas con HTL envejecida y recién hecha.....	40
Tabla 7. Resultados obtenidos para células con diferentes métodos de fabricación del electrodo.....	40
Tabla 8. Resultados obtenidos para células con diferentes métodos de fabricación del electrodo 24 horas después.....	41
Tabla 9. Resultados obtenidos para células con diferentes métodos de fabricación del electrodo 21 días después.....	41

1. INTRODUCCIÓN

1.1. SITUACIÓN ACTUAL DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES

En el panorama actual de consumo energético a nivel mundial, las fuentes de energía renovables, con sus ventajas y limitaciones, constituyen una vía cada vez más necesaria para el abastecimiento energético de la población en el futuro cercano. Esta necesidad de impulsar el desarrollo de dichas energías se ve justificada/sustentada por dos causas principales y relacionadas entre sí.

En primer lugar, nos encontramos con la creciente escasez y el encarecimiento de los recursos energéticos primarios, como los combustibles fósiles, de los que dependemos actualmente. Sin embargo, y a pesar de esta escasez, el consumo energético no deja de aumentar, tal y como puede observarse en la Figura 1. Esto se debe en gran medida al aumento exponencial de la población mundial, así como a la incorporación de nuevas actividades y modelos de vida que requieren el uso de energía para poder ser llevados a cabo.

Por otro lado, y obviando el hecho de que, tarde o temprano, las fuentes de energía no renovables acabarán desapareciendo, existe la problemática de la contaminación y los problemas medioambientales inherentes al uso de combustibles fósiles como medio de obtención de energía. Dentro de esta problemática nos encontramos con el aumento significativo de las emisiones de CO₂ y otros gases productos de la quema de los combustibles fósiles, el efecto invernadero y el consecuente cambio climático.

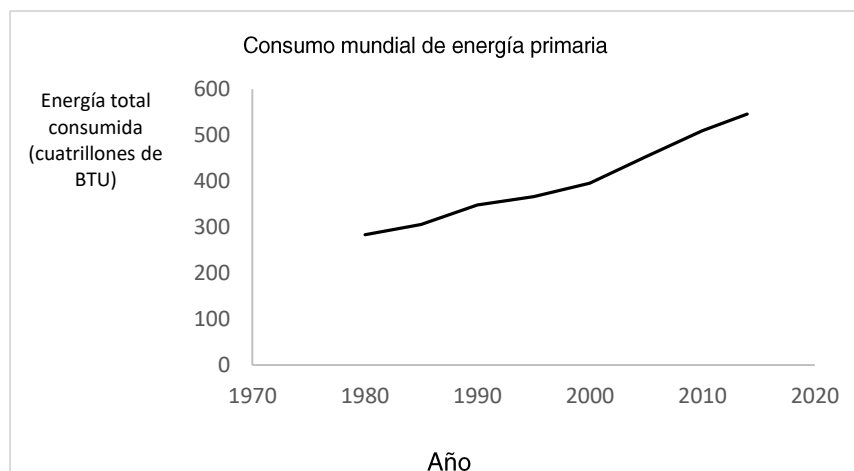


Figura 1. Consumo mundial de energía primaria entre los años 1980 y 2015. Fuente: U.S. Energy Information Administration³⁰. 1 BTU = 1.055 kJ.

Prestando atención a este contexto, resulta comprensible la forma en que la sociedad, las entidades gubernamentales y los propios mercados están tomando conciencia de que el paso a un consumo de energía más limpio y diversificado es una vía tan necesaria como inevitable si queremos satisfacer nuestras necesidades actuales de forma que no pongamos el riesgo a aquellas de las generaciones futuras. Es aquí donde el desarrollo y la implantación de fuentes de energía alternativas juegan un papel tan importante para el desarrollo sostenible futuro.

1.2. BREVE HISTORIA DE LA ENERGÍA FOTOVOLTAICA

El descubrimiento del efecto fotovoltaico viene dado en 1839 por el físico francés A. Edmund Becquerel¹ al observar una pequeña generación de corriente cuando iluminaba unos electrodos contenidos en una disolución acuosa, constituyendo dicha observación un punto de partida sólido para los descubrimientos posteriores. En 1876, W. Smith se percató de la existencia de fotoconductividad en el selenio y, tres años más tarde, W.G. Adams y R. E. Day observan el efecto fotovoltaico en el selenio sólido; aunque esto no fue suficiente para producir electricidad útil, demostraron que era posible “transformar” la radiación solar en electricidad utilizando únicamente un material sólido. En 1883 se desarrolla la primera célula solar, basada en el selenio, obteniéndose una eficiencia cercana al 1% y constituyendo un importante paso para el avance de esta tecnología.

Cuatro años más tarde H. Hertz realiza las primeras observaciones acerca del efecto fotoeléctrico, consistente en la liberación de electrones en un material sólido debido a la incidencia de la radiación electromagnética y que forma parte del efecto fotovoltaico. La explicación del mismo fue llevada a cabo por A. Einstein en 1905, lo que le otorgaría el premio Nobel de física en 1921. En 1932 se descubre la fotoconductividad en el seleniuro de calcio, uno de los materiales más importantes actualmente en la producción de células solares inorgánicas. En 1941 se construye la primera célula a partir de silicio monocristalino y en 1951 la de germanio. Sin embargo, no es hasta 1954 cuando se desarrolla la primera célula solar de silicio funcional por parte de Laboratorios Bell, alcanzándose un 6% de eficiencia; desde entonces no se ha dejado de avanzar en el incremento de la eficiencia de las células, alcanzándose valores de hasta el 46% en laboratorio (véase Fig. 2).

Las interesantes aplicaciones de los dispositivos fotovoltaicos en la exploración espacial hacen que a partir de la década de los 50 se avance de forma significativa en el sector, creando los

primeros módulos solares para ser utilizados en los satélites geostacionarios y, posteriormente, en los vehículos espaciales; un ejemplo significativo de esta aplicación se da en la Estación Espacial Internacional, que consta de cuatro grandes paneles solares que suministran electricidad a partir de la radiación proveniente del Sol.

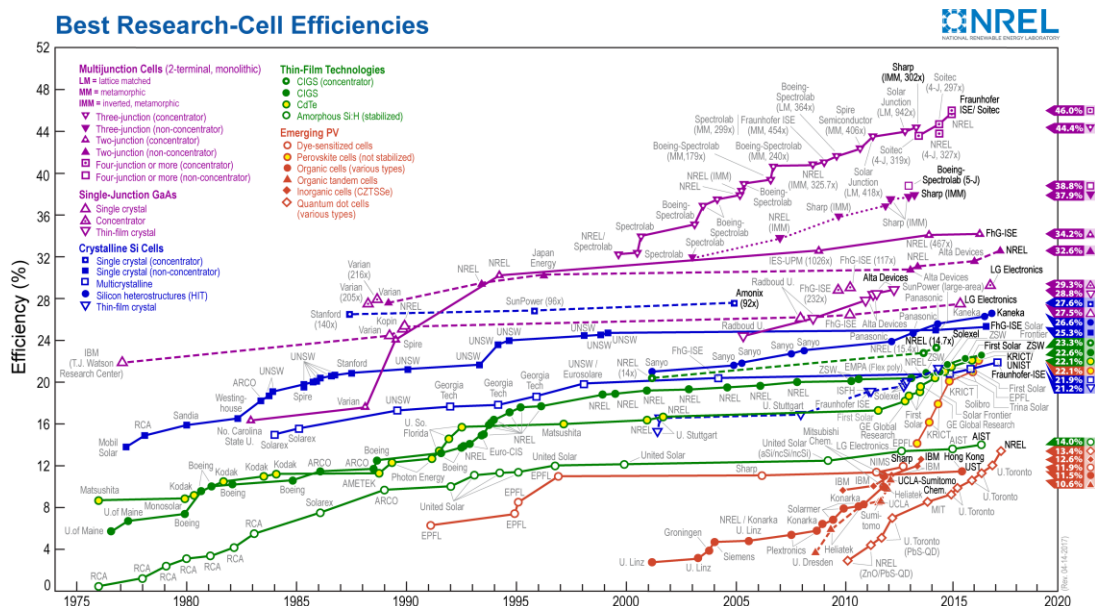


Figura 2. Evolución de las eficiencias obtenidas en dispositivos fotovoltaicos³¹.

De forma paralela a la investigación sobre células creadas a partir de materiales inorgánicos, generalmente silicio, se muestra un creciente interés en la fotoconductividad referida a compuestos orgánicos¹. El primero de estos compuestos fue el antraceno, cuya fotoconductividad fue observada por Pochettino y Volmer en 1906 y 1913¹, respectivamente. El potencial de mercado y el interés científico alrededor de la fotoconductividad de los compuestos orgánicos hace que se intensifique la investigación alrededor de los mismos a lo largo de las décadas de los 50 y los 60, realizándose importantes descubrimientos como la observación del efecto fotovoltaico en tintas orgánicas, algunas de ellas presentes en la naturaleza. Durante las décadas posteriores se han seguido realizando avances en el campo sin obtener eficiencias significativas hasta el descubrimiento de nuevas arquitecturas, como la *heterounión² dispersa*, que han facilitado alcanzar eficiencias superiores al 10% en el momento actual (véase Fig. 2).

2. CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS

2.1. INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS

Actualmente, el estudio y desarrollo de los dispositivos solares orgánicos (a los que de aquí en adelante denotaremos como OSC, proveniente de su nombre en inglés *Organic Solar Cells*) se presenta como un reto en el avance hacia nuevos métodos de generación de energía de forma más limpia y sostenible, y resulta altamente interesante por diferentes motivos. Sus costes de procesamiento una vez la tecnología y los métodos de obtención se encuentren adecuadamente/suficientemente desarrollados serán significativamente inferiores a los de las células inorgánicas convencionales/actuales, y el proceso de producción puede llevarse a cabo de una manera mucho más rápida/a alta velocidad gracias a la aplicación de diferentes técnicas de impresión, al uso de polímeros en disolución y a las técnicas denominadas *roll-to-roll*⁵ (aquellas aplicables a la fabricación a escala industrial) en general. Asimismo, la posible implantación futura de OSC flexibles y/o transparentes otorga una gran adaptabilidad a esta tecnología, abriendo un enorme abanico de posibilidades en cuanto a su aplicación tanto en el sector energético como en la vida cotidiana. A pesar de ello, hoy en día es una tecnología en pleno desarrollo que aún presenta diversos inconvenientes, generalmente relacionados con las limitadas eficiencias de las células, su tiempo de vida útil, una reproducibilidad baja y diversas limitaciones a la hora de implantar el proceso de fabricación a escala industrial.

La geometría de las OSC se basa en una estructura en capas, tipo “sándwich” en la que las diferentes capas de material se encuentran depositadas de forma superpuesta y entre dos electrodos conductores con diferente función de trabajo.

La capa orgánica del dispositivo, comúnmente denominada *capa fotoactiva*, está formado por uno o varios compuestos orgánicos dependiendo del tipo de dispositivo del que se trate. En el caso más sencillo la capa activa está formada por un único material orgánico, correspondiéndose este caso a los dispositivos más primigenios denominados *de capa única*. Sin embargo, este tipo de configuración de la capa fotoactiva da lugar a eficiencias muy pobres que limitan enormemente la utilidad de las células más allá del entorno de laboratorio. Dentro de las arquitecturas más complejas pueden distinguirse diferentes tipos que serán explicados más adelante.

2.2. POLÍMEROS CONJUGADOS

Para explicar adecuadamente el fenómeno de la conductividad eléctrica en materiales poliméricos es necesario atender a la formación de “bandas de energía” que ocurre en este tipo de moléculas. Aquellos polímeros que presentan propiedades semiconductoras y conductoras pertenecen a los llamados *polímeros conjugados*, en los que los átomos de carbono que forman el núcleo de su cadena presentan hibridación del tipo sp^2 , resultante de la combinación lineal de dos orbitales tipo p con uno tipo s para formar tres orbitales híbridos, tal y como puede verse en la Figura 3. En este tipo de hibridación los tres orbitales se encuentran localizados en un mismo plano formando ángulos de 120° entre sí, quedando el orbital p sin hibridar orientado perpendicularmente a los otros. En los polímeros conjugados, enlaces sencillos y dobles se alternan a lo largo de la cadena polimérica. Los enlaces simples que ocurren entre el átomo de carbono y otro elemento de la cadena polimérica, generalmente hidrógeno, son enlaces de tipo sigma (σ), mientras que los enlaces dobles formados entre dos átomos de carbono están compuestos de un enlace tipo sigma y uno tipo pi (π) (véase Fig. 4). En la formación del enlace π intervienen aquellos electrones situados en el orbital p restante; estos electrones están deslocalizados a lo largo de la cadena y su movilidad a lo largo de la misma está mucho menos restringida que la de aquellos que forman los otros enlaces mencionados, facilitando de este modo la movilidad electrónica a lo largo del material.

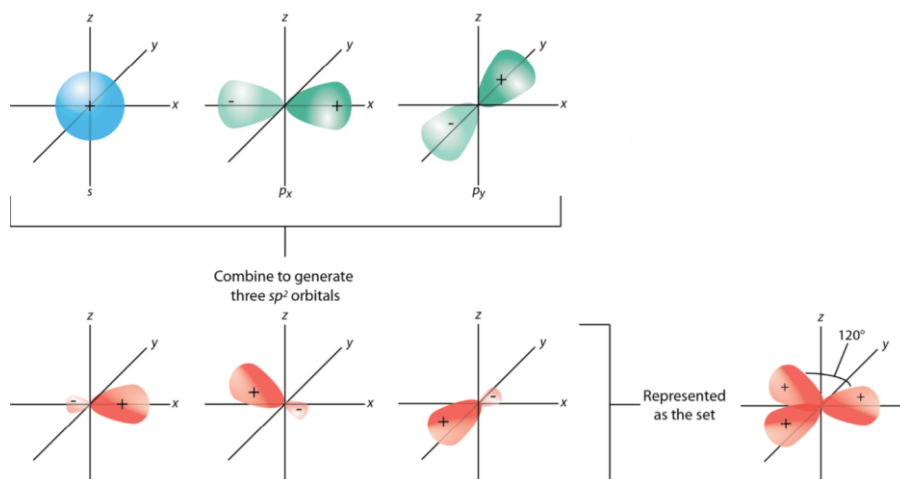


Figura 3: Formación de orbitales híbridos sp^2 en el átomo de carbono³.

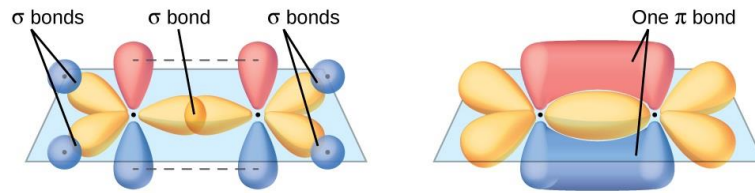


Figura 4. Enlaces σ y π en la molécula de eteno²².

Dichos electrones acomodados en los orbitales tipo p estarán situados inicialmente en el estado de mínima energía disponible, formando los denominados orbitales *enlazantes*, y lo mismo ocurre para aquellos situados en estados de mayor energía, formando los orbitales *antienlazantes*. Extrapolando esto a lo largo de la cadena polimérica, se puede identificar un solapamiento de dichos orbitales de una forma casi continua que se denomina *banda de energía*, cuya extensión depende del número de monómeros (unidades fundamentales de la cadena polimérica) y se denomina *longitud de conjugación*. En el caso de los polímeros semiconductores, la banda formada por aquellos electrones en estados de mínima energía se denomina HOMO (de su nombre en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*, es el equivalente a la banda de valencia en semiconductores orgánicos) mientras que la formada por los estados de mayor energía se denomina LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, equivalente a su vez a la banda de conducción). La diferencia energética entre ambos niveles es lo que se conoce como *gap de energía* o *bandgap*, E_g , y dependiendo de cuál sea su magnitud el material poseerá características conductoras, semiconductoras o aislantes. En el caso de los polímeros semiconductores el gap de energía oscila entre 1 y 3 eV⁴.

2.3. PRINCIPIO DE OPERACIÓN

En los dispositivos solares orgánicos ocurren una serie de procesos que definen y determinan el funcionamiento de los mismos. A efectos prácticos, el funcionamiento físico de las OSC es el mismo que en los diodos orgánicos emisores de luz (“OLED”) en un sentido inverso.

Cuando la radiación solar incide sobre la superficie de la OSC se produce la absorción de los fotones a través del dispositivo; es importante optimizar dicha absorción, de modo que todos los fotones posibles penetren dentro del dispositivo hasta alcanzar la capa fotoactiva y no sean reflejados al incidir en su superficie. Una vez alcanzada la capa fotoactiva, la energía de los fotones genera excitones, consistentes en un par electrón-hueco ligado⁴.

Esto se debe a la excitación del electrón desde el HOMO hasta el LUMO dejando un hueco tras de sí; para que esto ocurra es necesario que el *gap* de energía presente en el material sea inferior a la energía presente en el fotón absorbido, ya que en caso contrario la energía del fotón producirá únicamente un calentamiento del dispositivo; es importante también que la energía del fotón no sea mucho mayor que el *gap* del material, de modo que su exceso no produzca también un sobrecalentamiento; por ello debe ajustarse el *gap* del material de acuerdo a la “energía máxima” presente en la radiación solar que actuará sobre las OSC de tal forma que el proceso sea lo más óptimo posible.

Una vez esto ocurre se produce la disociación del excitón, proceso que únicamente sucede en la intercara (“heterounión”) entre los dos tipos de materiales que conforman la capa fotoactiva (“centro de disociación”), el material aceptor o *tipo n* y el material donador o *tipo p* (véase Fig. 5). Como material aceptor suelen utilizarse derivados del fullereno u otras moléculas orgánicas de tipo *n*, y como material donador un polímero conjugado.

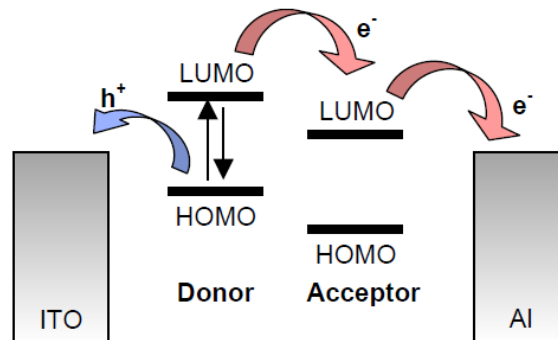


Figura 5: Disociación de excitones en la intercara donador-aceptor¹

Tras la disociación de los excitones formados en la capa fotoactiva se produce el transporte de los portadores de cargas a los respectivos electrodos de tal forma que los electrones viajan hacia el cátodo y los huecos hacia el ánodo, generando así un flujo de electrones cuyo resultado a nivel macroscópico es la generación de corriente eléctrica.

2.4. PARÁMETROS PRINCIPALES

El funcionamiento característico de las OSC puede definirse adecuadamente a partir de una serie de parámetros y de su representación gráfica, denominada *curva I-V* (intensidad-voltaje) de la célula.

Bajo condiciones de iluminación, cuando los electrodos de la OSC se exponen a una diferencia de potencial igual a $V = 0$ V (es decir, ambos presentan idéntico voltaje o potencial eléctrico) se genera una fotocorriente externa debido al transporte de cargas mencionado en apartados anteriores denominada *corriente de cortocircuito*; esta se corresponde a la máxima corriente que puede circular a través del dispositivo. Cuando por el contrario, no se conectan los electrodos, la fotocorriente generada equilibra la energía del material generando una diferencia de potencial en los electrodos distinta a $V = 0$ V. La máxima diferencia de potencial entre los electrodos se denomina *voltaje de circuito abierto* y se representa como V_{OC} , cuyo valor suele encontrarse entre 0,5 y 1,5 V.

Para ambos casos la energía extraída de la OSC es nula dado a que no se está obteniendo potencia ($P = I \cdot V = 0$). Para los casos en los que $0 < V < V_{OC}$, el término $P = I \cdot V$ será distinto a cero y obtendremos potencia y por tanto electricidad útil.

Los parámetros descritos anteriormente se relacionan mediante la siguiente ecuación⁴ que define la intensidad de corriente eléctrica que proporciona la célula:

$$I(V) = I_{SC} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right)$$

Donde:

- $I(V)$ es relación entre la corriente y la tensión obtenida.
- I_{SC} es la corriente de cortocircuito.
- I_0 es la corriente de oscuridad.
- q es la carga del electrón.
- k_B es la constante de Boltzmann.
- T es la temperatura absoluta.

Además, para el caso de células reales la ecuación anterior se expande incluyendo dos resistencias que tienen en cuenta los efectos empíricos que tienen lugar en el dispositivo:

$$I(V) = I_{SC} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_S)}{\beta k_B T}} - 1 \right) - (V + IR_S)/R_P$$

Donde:

- R_S representa una resistencia en serie.
- R_P representa una resistencia en paralelo.
- β representa el factor de idoneidad del diodo.

Los otros parámetros⁴ fundamentales a la hora de caracterizar los dispositivos fotovoltaicos orgánicos son:

- Factor de llenado: cociente entre la intensidad y el voltaje en el punto de máxima potencia, y la corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto, definido mediante la ecuación:

$$FF = (I \cdot V)_{m\acute{a}x} / I_{SC} V_{OC}$$

- Eficiencia de conversión de potencia: cociente entre la potencia obtenida en el punto de máxima potencia y la potencia procedente de la radiación solar, definido mediante la ecuación:

$$\eta = \frac{(I \cdot V)_{m\acute{a}x}}{P_{luz}} = FF \cdot I_{SC} \cdot V_{OC} / P_{luz}$$

- Eficiencia cuántica externa (*EQE*): tasa de electrones extraídos por cada fotón incidente. Este parámetro tiene una incidencia directa sobre la eficiencia de conversión de potencia de la célula.
- Eficiencia cuántica interna (*IQE*): tasa de electrones extraídos por cada fotón absorbido.

A continuación se muestran las gráficas de la curva característica de una OSC para los casos en oscuridad y con iluminación (Fig. 6):

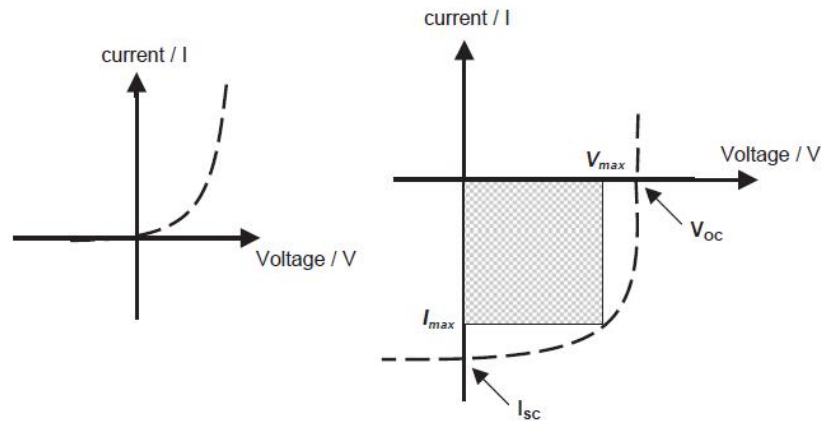


Figura 6. Curva I-V para una célula solar orgánica en oscuridad (izquierda) y bajo iluminación (derecha)¹.

En la Figura 5 puede observarse como, cuando la célula se encuentra bajo iluminación solar, el voltaje de circuito abierto corresponde al punto de corte de la curva con el eje x ($I = 0$ A) mientras que la corriente de cortocircuito corresponde al punto de corte con el eje y ($V = 0$ V). También puede identificarse el punto de máxima potencia, dado por V_{max} , I_{max} .

2.5. DIFERENTES TIPOS DE OSCs SEGÚN EL TIPO DE UNIÓN

2.5.1. CÉLULAS DE CAPA SENCILLA

Este tipo de células representa el ejemplo más sencillo de la arquitectura de estos dispositivos. Se aprecia una estructura en capas, de tal forma que el material orgánico conductor se sitúa entre dos electrodos de diferente función de trabajo (véase Fig. 7), generándose un campo eléctrico encargado de desplazar a los portadores de carga a los respectivos electrodos; sin embargo, dicho campo eléctrico no suele ser suficiente para romper los excitones fotogenerados, que se difunden a través de la capa activa y, en muchos casos, se recombinan impidiendo obtener eficiencias significativas (en este tipo de células las eficiencias obtenidas se sitúan por debajo del 0,1%). Debido a que un único material forma la capa activa, la diferencia de potencial generada en la célula se debe exclusivamente a la diferente función de trabajo de los electrodos o a la barrera de potencial entre uno de los electrodos y el material orgánico, de modo que las propiedades fotovoltaicas dependen fuertemente de la naturaleza de dichos electrodos.

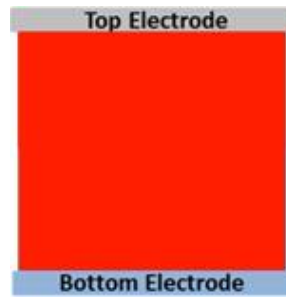


Figura 7. Estructura de una OSC de capa única.

Puede determinarse que el bajo rendimiento de dichas células se debe a la naturaleza intrínseca del material orgánico conductor utilizado, ya que no puede generar cargas individuales (electrones y huecos) adecuadamente, volviéndose necesaria la incorporación de más de un material orgánico en dicha capa para favorecer la rápida disociación de los excitones generados.

2.5.2. HETEROUNIÓN SIMPLE

En este tipo de unión las propiedades fotovoltaicas ya no dependen tan fuertemente de la naturaleza de los electrodos, sino de la interfaz entre los dos materiales que conforman la capa activa. La incorporación de una heterounión simple a partir de dos materiales con diferentes afinidades electrónicas (véase Fig. 8) y potenciales de ionización favorece enormemente el fenómeno del transporte de cargas en la célula, y su descubrimiento constituyó un gran salto cualitativo en el desarrollo de estos dispositivos⁹. En este tipo de unión, la diferencia en las propiedades antes citadas entre los dos materiales que la forman genera fuerzas electrostáticas en la interfaz que favorecen la disociación de los excitones generados en la misma. Esto se traduce en una mayor generación de cargas y, por tanto, un aumento de la eficiencia en la generación de corriente. No obstante, este tipo de heterounión continúa presentando muchas limitaciones debido a que, si bien se favorece la disociación de los excitones en la intercara entre ambos materiales, el transporte de cargas dentro de cada uno de ellos es bastante pobre y constituye una limitación en la eficiencia.

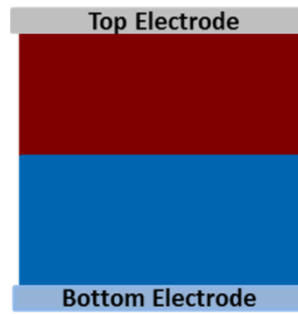


Figura 8. Estructura de una OSC de heterounión simple.

2.5.3. HETEROUNIÓN DISPERSA

La incorporación de la heterounión dispersa a mediados de la década de los 90 supone un avance revolucionario en la fabricación de los dispositivos. Los primeros ejemplos de capas activas de heterounión dispersa se realizaron mediante mezclas polímero conjugado (material donador) – fullerenos (material aceptor)¹⁰, incorporándose poco después las mezclas polímero – polímero¹¹.

En este tipo de unión, los materiales donador y aceptor que conforman la capa activa de la célula se encuentran mezclados, en lugar de conformar una estructura bicapa con una interfaz bien diferenciada como ocurre en las heterouniones simples (véase Fig. 9). Al obtenerse una mezcla formando dos redes de percolación con una longitud de escala similar a la longitud de difusión de los excitones formados, se aumenta enormemente la probabilidad de que estos alcancen la interfaz entre ambos materiales y se produzca la disociación. Asimismo, la existencia de caminos continuos hacia los electrodos favorece el transporte de las cargas una vez se ha producido la disociación de los excitones.

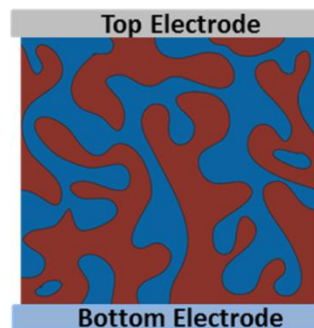


Figura 9. Estructura de una OSC de heterounión dispersa.

La mayor limitación de las células de heterounión dispersa se encuentra en el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), parámetro determinado por la diferencia de energía entre el HOMO del material orgánico de tipo-p y el LUMO del material orgánico de tipo-n.

2.5.4. CÉLULAS TÁNDEM

En las células tándem se combinan varias uniones (o *subcélulas*) con diferentes rangos de absorción de la luz con el objetivo de cubrir la mayor parte posible del espectro solar y así maximizar la captación de fotones en el dispositivo (véase Fig. 10). La conexión de las diferentes uniones presentes puede realizarse en paralelo o en serie y es un factor determinante para los valores finales de V_{OC} e I_{SC} obtenidos en la célula. Para el caso en serie únicamente son necesarios dos electrodos para la conexión a un circuito externo, mientras que para el caso en paralelo es necesaria la incorporación de un tercer electrodo; debido a la dificultad de obtener dicho electrodo de tal forma que su conductividad y transparencia sean lo suficientemente altas, la conexión en serie es mucho más habitual. Puede verse un ejemplo de la estructura tándem en la Figura 9.

Como ya se ha mencionado anteriormente, uno de los factores delimitantes en las heterouniones dispersas es el valor del V_{OC} ; en el caso de las células tándem en serie el valor del V_{OC} final corresponde a la suma de sus valores individuales para cada una de las uniones que la conforman, de tal modo que:

$$V_{OC_1} + V_{OC_2} + \dots + V_{OC_n} = V_{OC_{tándem}}$$

Siendo n el número de uniones que conforman la célula tándem. Dado que en la conexión en serie la corriente se mantiene constante a lo largo de la célula, éste se verá limitado al valor más bajo entre los existentes para las diferentes uniones, siendo fundamental encontrar un buen balance en la producción de corriente en cada una de ellas.

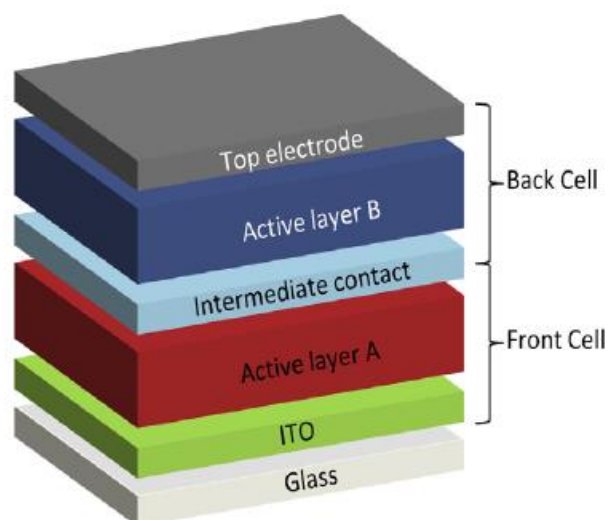


Figura 10. Estructura de una célula tandem con dos heterouniones⁸.

Actualmente la configuración tipo tandem parece ser la forma más óptima de conseguir altos valores de eficiencia. En laboratorio se han obtenidos valores superiores al 10%¹² y teóricamente se estima que puedan alcanzarse valores superiores al 20%¹³. Asimismo, existen referencias acerca del proceso de producción de este tipo de células mediante técnicas *roll-to-roll*¹⁴, un paso imprescindible para acercar la fabricación de dichos dispositivos a escala industrial.

2.6. CONFIGURACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS: DIRECTA E INVERTIDA

Todas las capas que conforman la célula solar orgánica tienen una influencia directa sobre el funcionamiento final del dispositivo. Del mismo modo, el tipo de arquitectura que estas presentan (es decir, la selección de dichas capas y el orden y la forma en que se depositan) puede afectar a la eficiencia final obtenida en las células, tanto que en ocasiones invertir dicha arquitectura afectará positivamente a la actuación de los dispositivos.

En los dispositivos convencionales, la arquitectura de las diferentes capas que conforman la célula recibe el nombre de *configuración directa*. En ella el electrodo delantero (transparente, generalmente ITO) actúa como ánodo mientras que el electrodo trasero (no transparente y generalmente aluminio, aunque otros metales pueden ser utilizados) actúa como cátodo, de tal forma que el flujo de electrones ocurre desde el ánodo hasta el cátodo. Entre la capa activa y cada uno de los electrodos suele incorporarse una capa conductora selectiva para favorecer el transporte de los portadores de carga. Como ejemplos de dichas capas selectivas, es muy común la utilización del polímero PEDOT:PSS como capa intermedia entre el electrodo delantero y la

capa activa para favorecer la conducción de huecos, reducir la rugosidad y mejorar el contacto eléctrico entre el electrodo y la capa activa. Como capa conductora de electrones, son comúnmente usados compuestos de metales alcalinos como LiF, CsF, KF, Cs₂CO₃ y CsCl¹⁸.

Cuando se utiliza como electrodo trasero un metal con mayor función de trabajo que el delantero y se seleccionan las capas conductoras selectivas de forma que el flujo de electrones ocurra desde el ánodo hacia el cátodo se obtiene un tipo de arquitectura denominada *configuración invertida* (véase Fig.11). Para células fabricadas con los mismos materiales en la capa fotoactiva, se ha demostrado un aumento en la eficiencia de conversión de potencia (PCE) en aquellas que presentan configuración invertida. El incremento del PCE en estos dispositivos se debe fundamentalmente a un valor mayor de J_{sc} ⁸ con respecto al que se obtiene en aquellos que presentan configuración directa, que a su vez es debido a un aumento en el contacto óhmico que facilita la recolección de los portadores de carga, así como una mayor recolección de fotones.

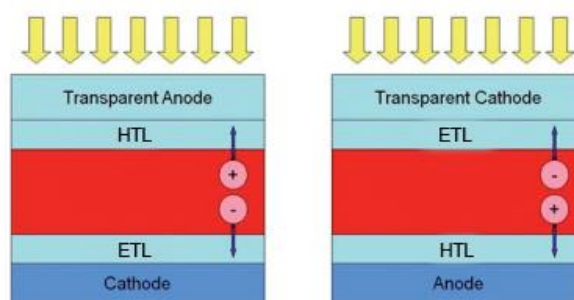


Figura 11. Configuraciones directa e inversa en OSCs¹⁹.

La geometría invertida permite sustituir la capa intermedia selectiva de PEDOT:PSS por una más transparente, generalmente de algún semiconductor de tipo-n como óxido de zinc (ZnO) o diferentes óxidos de titanio (TiO_x), que permita incrementar la absorción de electrones en la capa fotoactiva; esta capa se conoce como ETL (*Electron Transport Layer*). También permite la utilización de materiales menos reactivos con el ambiente que el aluminio, que tiende a oxidarse en condiciones atmosféricas. Uno de los materiales más utilizados para la fabricación del electrodo trasero es la plata, ya que puede ser utilizada en formulaciones imprimibles como pastas y tintas de plata mientras que el aluminio debe ser depositado por evaporación, un proceso mucho más costoso, lento y no compatible con las técnicas *roll-to-roll*. Para la capa selectiva presente entre la capa fotoactiva y el electrodo trasero (ánodo en la configuración invertida) pueden utilizarse óxidos de metales de transición, como el V₂O₅ o el MoO₃, formando una capa fina y transparente que actúa como inyectora de huecos y se conoce como HTL (*Hole Transport Layer*).

2.7. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN

A continuación, se describen algunas de las técnicas más habituales⁵ para la elaboración de las distintas capas que conforman los dispositivos fotovoltaicos orgánicos y que han sido empleadas durante el desarrollo experimental del presente trabajo:

Doctor blading

La disolución a emplear para formar la capa es depositada directamente sobre el sustrato y, a continuación, se hace pasar una hoja afilada con una trayectoria lineal a lo largo del mismo. La hoja puede presentar diferentes longitudes, medidas desde la superficie del sustrato hasta el final de la cuchilla, de tal forma que con diferentes medidas de hoja puede controlarse adecuadamente el espesor final obtenido. Para la aplicación adecuada de esta técnica es necesario tener en cuenta ciertas variables como la viscosidad y la tensión superficial de la disolución que se va a depositar. En términos de rapidez es una técnica relativamente lenta en comparación con otras utilizadas más frecuentemente.

Spincoating

Este método es el más utilizado para la fabricación de células en laboratorio. Mediante una máquina denominada *spin coater*, que consta de un disco giratorio de velocidad regulable, se crea la lámina a partir de la disolución que se quiere depositar sobre el sustrato. El sustrato de la célula es colocado sobre el disco ubicado en el interior del *spin coater* y mediante el movimiento circular que este desarrolla la disolución se extiende a lo largo de la superficie del sustrato formando una película. La velocidad de giro (medida habitualmente en revoluciones por minuto) es regulable, así como el tiempo que se efectúa la operación, de modo que es posible controlar el espesor de la lámina que se forma. Es un método interesante a nivel de laboratorio, pero costoso y poco reproducible a escala industrial.

Screenprinting

La disolución se sitúa sobre una superficie en forma de malla (sintética o metálica) sobre la que se ha dibujado el patrón que se desea imprimir sobre el sustrato. Mediante un dispositivo denominado *screenprinter* se realiza un trabajo mecánico que stampa la disolución directamente sobre el sustrato con la geometría previamente determinada. Es un método

efectivo en el que apenas hay pérdidas de material y apto para la producción en serie, y en el que es fundamental controlar propiedades como la viscosidad y la volatilidad del sustrato, debiendo ser la primera elevada y la segunda baja para garantizar la efectividad del proceso.

Spray

Es una técnica menos utilizada que las anteriores pero que, en principio, es compatible con la producción a escala. Consiste en la deposición de la tinta mediante un spray que forma un aerosol de la misma y lo deposita sobre el sustrato, permitiendo obtener capas muy delgadas. Tiene la ventaja de poder ser utilizada en un amplio rango de viscosidades y de conseguir un buen detalle en las superficies. Los principales inconvenientes son la alta rugosidad de las superficies obtenidas y la complejidad de evaporar adecuadamente el solvente una vez se ha depositado la capa sobre el sustrato. El proceso de formación de la tinta que se depositará mediante spray puede ser más o menos complejo dependiendo del material a emplear.

Dentro de las técnicas de fabricación anteriormente descritas, el *spin coating* y el *Screenprinting* son aquellas que más se han empleado en el desarrollo experimental de este trabajo.

3. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo se centra en la fabricación, desarrollo y caracterización de dispositivos fotovoltaicos orgánicos de arquitectura invertida completamente funcionales a partir de heterouniones dispersas de polímeros conductores y fullerenos. La fabricación de los mismos será llevada a cabo en atmósfera abierta, es decir, evitando métodos complejos más difícilmente escalables a nivel industrial como la fabricación en vacío.

Los otros objetivos perseguidos pueden describirse como:

- Introducción de una capa transportadora de huecos (HTL) en la fabricación de las células.
- Realización de todas las capas que conforman los dispositivos a partir de disoluciones.
- Sustitución del proceso de evaporación para la fabricación del electrodo por uno realizado mediante técnicas de impresión.

A continuación, en la Tabla 1 se recoge la estructura seguida en la elaboración de este trabajo:

Actividad/Mes	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio
Búsqueda bibliográfica y revisión del estado del arte								
Preparación de células en laboratorio								
Búsqueda de métodos de mejora de la eficiencia de las células y caracterización de las mismas								
Redacción del trabajo								

Tabla 1: Cronograma de seguimiento del presente trabajo.

4. MATERIALES

En los siguientes apartados se describirán los materiales utilizados en la fabricación de células solares orgánicas dentro del presente proyecto, así como sus principales características, propiedades y aplicaciones.

4.1. SUSTRATOS Y ELECTRODO DE ITO

El ITO (siglas en inglés de *Indium Tin Oxide*, óxido de indio y estaño) es un óxido conductor y transparente cuando se deposita como una lámina delgada a partir de disolución, mientras que en su forma sólida presenta un color amarillento. Químicamente, se compone de una mezcla de óxido de indio (In_2O_3) y óxido de estaño (SnO_2) en una proporción aproximada de 90% - 10% en peso respectivamente. Es muy apreciado en el sector electrónico y tecnológico debido a su conductividad eléctrica y a su transparencia óptica; esto ha hecho que se convierta en un material imprescindible en la fabricación de dispositivos como pantallas de televisores, pantallas táctiles de una gran variedad de dispositivos, pantallas de tinta líquida, diodos emisores de luz orgánicos (OLED) y en el actual desarrollo de dispositivos optoelectrónicos orgánicos en general.

A la hora de desarrollar películas de ITO para su implementación en células solares orgánicas, es fundamental encontrar el espesor adecuado para obtener una relación óptima entre conductividad y transparencia, en tanto que cuanto mayor es el espesor de la película, mayor es su conductividad pero menor su transparencia. Para las células desarrolladas en este proyecto se han utilizado sustratos de vidrio comerciales de 20 x 20 x 1.1 mm recubiertos por una película de ITO en una de sus caras.

Dado el creciente uso que ha experimentado este material en los últimos años, la escasez de indio ha dado lugar a un encarecimiento considerable del mismo, de modo que a pesar de sus múltiples aplicaciones cada vez es más común la búsqueda de sustitutos eficientes y económicos del ITO que permitan satisfacer la demanda actual. Algunos ejemplos serían el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) o con galio (GZO) y otros óxidos multicomponente⁶.

En las células orgánicas de arquitectura inversa el ITO constituye el electrodo inferior y actúa como aceptor de electrones o cátodo. La función de trabajo de dicho electrodo se ha comprobado experimentalmente con valores en torno a 3,9 eV y 4,7 eV dependiendo de los materiales empleados a la hora de efectuar la limpieza de los sustratos⁷.

4.2. ZnO

El ZnO pertenece a los materiales semiconductores de tipo-n y es comúnmente utilizado como capa intermedia entre el cátodo y la capa fotoactiva, cumpliendo la función de ETL. Presenta una *bandgap* de 3.3 eV¹⁹ y entre sus propiedades más interesantes se encuentran su alta movilidad electrónica, estabilidad y buena transmitancia óptica, así como su reducido coste y la posibilidad de ser procesado en disolución¹⁸.

4.3. CAPA FOTOACTIVA

Para la fabricación de la capa fotoactiva de las células del presente trabajo se ha utilizado una heterounión dispersa de tipo polímero-fullereno, concretamente de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y [6,6]fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster (PCBM), que constituye una de las heterouniones dispersas más utilizadas y mencionadas en la literatura científica.

La relación de masa empleada para formar la mezcla P3HT:PCBM es un factor fundamental que afecta de forma significativa a la eficiencia de las células y a la morfología de la heterounión¹⁵ y sus valores habituales oscilan entre 1:08 y 1:1. Este tipo de heterounión permite obtener capas relativamente gruesas de hasta unos 350 nm. Esto constituye un factor muy importante para incrementar la absorción lumínica siempre y cuando se encuentre un equilibrio con respecto a las pérdidas por recombinación de los portadores de carga ocasionadas también por el incremento del espesor. Asimismo, es común aplicar un tratamiento térmico (*annealing*) a la capa activa una vez ha sido depositada con el objetivo de cristalizar las cadenas de P3HT. Dicho tratamiento térmico puede aplicarse directamente al dispositivo final o bien a la capa activa. Generalmente ocasiona un aumento de la rugosidad a la vez que una mejora en la actuación de los dispositivos¹⁶, constituyendo una de las técnicas de post-tratamiento más empleadas.

4.3.1. MATERIAL ACEPTOR DE ELECTRONES: PCBM

El [6,6] fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster, abreviado comúnmente como PCBM, es un derivado soluble del fullereno C₆₀. Es un semiconductor orgánico de tipo-n y se utiliza como material aceptor de electrones en la capa activa de la célula solar, facilitando la separación de los portadores de carga. Sus niveles de energía para el HOMO y el LUMO son de 6,1 eV y 3,7 eV respectivamente²³.

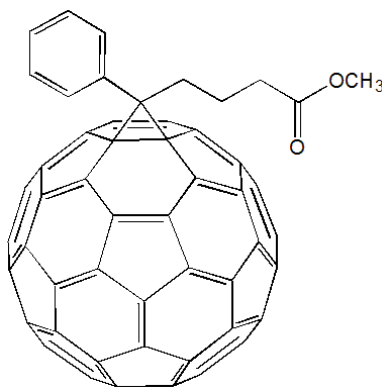


Figura 12. Estructura molecular del PCBM²³.

4.3.2. MATERIAL DONOR DE ELECTRONES: P3HT

El poli(3-hexiltiofeno), abreviado como P3HT, es un polímero conjugado muy utilizado en la fabricación de la capa activa en células solares orgánicas, siendo uno de los polímeros más estudiados en este campo hasta la fecha. Posee una buena estabilidad, procesabilidad y escalabilidad que lo convierten en un candidato adecuado para la producción de células mediante técnicas *roll-to-roll*. No obstante, cuando es mezclado con PCBM produce valores relativamente bajos de V_{OC} (~ 0.6 V)⁸, lo que constituye una de sus principales limitaciones y está intensificando la búsqueda de otros polímeros sustitutos. Sus niveles de energía para el HOMO y el LUMO son de 5 eV y 3 eV respectivamente²⁴.

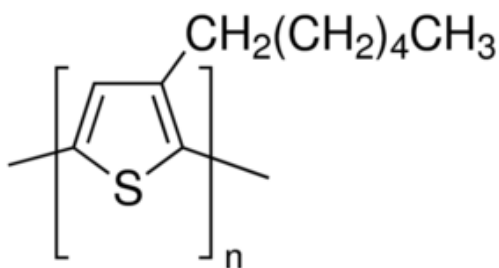


Figura 13. Estructura molecular del P3HT²⁴.

4.4. V₂O₅

El pentaóxido de vanadio (V₂O₅) es un óxido inorgánico utilizado comúnmente como sustituto del PEDOT:PSS como HTL en OSCs. Dicha capa se sitúa entre el ánodo y la capa activa con el fin de evitar la recombinación de los excitones formados en la intercara entre los materiales que conforman la heterounión, permitiendo únicamente el paso de los huecos hacia el electrodo, así como para ajustar las funciones de trabajo de los distintos materiales. Sus niveles de energía para el HOMO y el LUMO son de 4.7 eV y 2.4 eV respectivamente²¹. Es procesable en disolución²⁶, y permite obtener células de características similares a aquellas en las que se utiliza PEDOT:PSS²⁷, llegándose a observar un incremento en el tiempo de vida²⁰ del dispositivo.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se describirá de forma detallada el proceso de fabricación y caracterización de las células solares en laboratorio. Todos los procedimientos son llevados a cabo en condiciones de aire ambiente sin recurrir a ningún tipo de atmósfera inerte, lo que acerca las condiciones de trabajo a las que existirían en un proceso a escala más grande.

5.1. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

Los sustratos de vidrio comerciales utilizados para la fabricación de las células solares orgánicas presentan una película de ITO recubriendo una de sus caras. El proceso de fabricación se realiza de tal forma que en cada sustrato se alojen cuatro células. Con el fin de conseguir la estructura de capas escalonada expuesta anteriormente es necesario eliminar la mitad de dicha película (véase Figura 14) mediante los vapores de una mezcla de ácidos, aprovechando que dichos vapores eliminan eficazmente el ITO sin afectar al sustrato de vidrio. Para ello se ha utilizado una disolución compuesta por un 5% de ácido nítrico (HNO_3), un 20% de ácido clorhídrico (HCl) y un 75% de agua.

Una vez se ha preparado la disolución, esta se vierte en pequeños vasos de vidrio y se precalienta en una placa calefactora a una temperatura de 60°C durante 10 minutos. Los sustratos, que han sido cubiertos con cinta adhesiva en aquellas partes donde debe permanecer el ITO, se colocan apoyados de forma que sus caras miren hacia las paredes del vaso y sin entrar en contacto directo con la disolución ácida (véase Figura 15). Al cabo de 10 – 15 minutos, se retiran los sustratos y se miden las superficies que han estado en contacto con los vapores ácidos; en caso de no conducir la corriente eléctrica podemos asegurar que no hay ITO en las superficies y se procede al lavado de los sustratos. Para el lavado, los sustratos se sumergen en un vaso con isopropanol que se introduce en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Pasado este tiempo se retiran los restos de isopropanol y se repite el proceso otros 10 minutos, esta vez sumergidos en agua destilada. Una vez terminado el proceso de lavado, los sustratos están listos para la deposición de las diferentes capas.

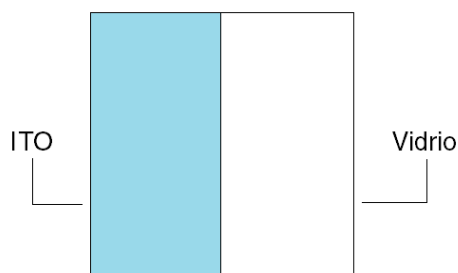


Figura 14. Esquema ilustrativo del aspecto del sustrato tras la limpieza.

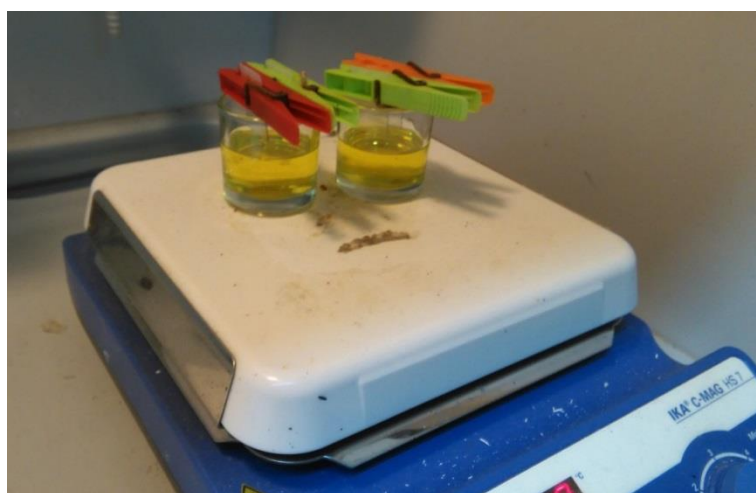


Figura 15. Limpieza de los sustratos.

5.2. FABRICACIÓN DE LA CAPA DE ZnO

Para la preparación de 1 mL de disolución de ZnO se han utilizado los siguientes reactivos y cantidades:

- 0,16 g de acetato de zinc
- 960 μ L de metoxietanol.
- 40 μ L de etanolamina.

Se introduce todo en un pequeño vial y se agita de forma continua hasta que la disolución se vuelve homogénea.



Figura 16. Disolución de ZnO.

Una vez preparada la disolución de ZnO se realiza su deposición sobre el sustrato mediante spin-coating. Para el correcto funcionamiento del spin-coater se activa una bomba encargada de generar vacío en el interior del spin-coater; el sustrato se coloca dentro del disco rotatorio de tal forma que, cuando este comienza a girar, la diferencia de presión generada por la bomba hace que este quede fijo y la disolución se esparza adecuadamente, formando una película fina.

Antes de añadir la disolución de ZnO es preciso verter 4 – 5 gotas de isopropanol para facilitar la deposición sobre el sustrato; a continuación se vierte la disolución de ZnO con la ayuda de una micropipeta, empleando un volumen de 250 μL para cada sustrato. El programa utilizado en el spin-coater para la fabricación de esta capa consiste en un proceso de 1 minuto a 800 rpm. Una vez se ha depositado la capa de ZnO, se limpian los bordes con la ayuda de un bastoncillo mojado en isopropanol para conseguir la estructura escalonada necesaria y a continuación se deja reposar el sustrato sobre una placa calefactora a 180°C durante 5 minutos para acelerar la cristalización de la capa.

5.3. FABRICACIÓN DE LA CAPA FOTOACTIVA

Para la fabricación de la capa fotoactiva, debido a las pequeñas cantidades que se requieren, se prepara una disolución de un determinado volumen dependiendo del número de células a fabricar. Generalmente se preparan 200 μL de disolución para dos sustratos con los siguientes reactivos y cantidades (véase Figura 17):

- 4,2 mg de P₃HT.
- 4 mg de PCBM.
- 200 μ L de diclorobenceno.

Una vez preparada la disolución se deja calentar en una placa calefactora a una temperatura de $\sim 60^{\circ}\text{C}$.



Figura 17. Materiales utilizados para la fabricación de la capa fotoactiva.

La deposición de la capa activa sobre el sustrato es prácticamente idéntica a la explicada para el ZnO. En esta ocasión, primero se realiza una limpieza con 4 – 5 gotas de diclorobenceno y a continuación se depositan μL de disolución mediante spin-coating durante 4 minutos a 1000 rpm y se limpian los bordes con un bastoncillo mojado en diclorobenceno (véase Fig.18).

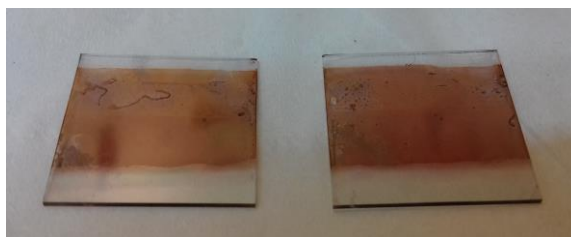


Figura 18. Sustratos tras la deposición y limpieza de la capa fotoactiva.

5.4. FABRICACIÓN DE LA CAPA DE V_2O_5

Una vez se ha depositado la capa activa, la siguiente capa a depositar es la capa de V_2O_5 , que actuará como capa inyectora de huecos (HIL) en la célula. Para realizar la disolución de V_2O_5 , se han utilizado (véase Fig.19):

- 6 μ L de óxido triisopropoxido de vanadio al 96%.
- 1800 μ L de etanol.

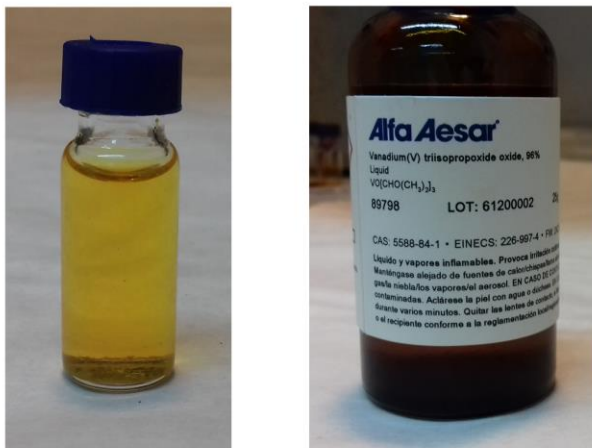


Figura 19. Disolución de óxido de vanadio (izquierda) y óxido triisopropoxido utilizado (derecha).

La disolución de V_2O_5 es depositada también por spin-coating. Antes de emplear dicha disolución se pone en marcha el spin-coater con el sustrato en su interior y se emplean 4 – 5 gotas de etanol para mejorar la adhesión de la nueva capa. A continuación se vierten 200 μ L de disolución de V_2O_5 y se depositan mediante spin-coating, empleando 10 segundos de rampa en los que la velocidad de giro va aumentando progresivamente y 50 segundos a una velocidad de giro fija de 4000 rpm.

5.5. TRATAMIENTO TÉRMICO O ANNEALING

Los sustratos son sometidos a un tratamiento térmico (*annealing*) introduciéndose en el horno (véase Fig.20) a 120°C durante 30 minutos en el caso de las células que presentan el electrodo superior realizado mediante evaporación. Para aquellas con el electrodo superior realizado mediante *Screenprinting*, el *annealing* térmico se realiza antes y después de la impresión del electrodo, en dos etapas de 10 y 20 minutos respectivamente.



Figura 20. Horno utilizado para realizar el *annealing* térmico.

5.6. FABRICACIÓN DEL ELECTRODO DE Ag MEDIANTE EVAPORACIÓN

Una vez realizado el *annealing* térmico se realiza la deposición de la capa de plata mediante un proceso de evaporación al vacío.

Para realizar la evaporación se utilizan tres o cuatro pequeños hilos de plata cortados y colocados en el interior de un filamento de tungsteno. Dicho filamento se encuentra alojado en el interior de la cámara de evaporación. Su función es evaporar la plata una vez alcanzadas las condiciones ideales de presión y temperatura debido al propio calor transmitido por el filamento como consecuencia del paso de la corriente eléctrica a través del mismo.

Dentro de la cámara de evaporación y situada frente al filamento se encuentra la máscara en la que se colocan las células sobre las que se va a evaporar el electrodo de plata. Una vez dentro de la cámara, esta se cierra y se arranca la bomba de vacío. Cuando las condiciones de vacío son favorables, se comienza a aplicar corriente al filamento hasta que este se torna incandescente (véase Fig.21), produciéndose la evaporación.



Figura 21. Cámara de evaporación (izquierda) e interior de la cámara donde puede observarse el filamento incandescente (derecha).

5.7. FABRICACIÓN DEL DELECTRODO DE Ag MEDIANTE SCREENPRINTING

Para la fabricación del electrodo de plata mediante *screenprinting* se ha utilizado una pasta de plata conductora. El sustrato se coloca fijo en la parte inferior del screenprinter y se deposita la pasta de plata justo antes de la parte de la malla a través de la cual se realiza la impresión (véase Fig. 22, Fig. 23). Una vez hecho esto, se selecciona el programa adecuado y el screenprinter realiza la impresión sobre el sustrato a través de la malla.

A lo largo de los diferentes ensayos realizados se han hecho pruebas variando el número total de impresiones en cada uno de los cuatro electrodos que conforman cada sustrato. Uno de los casos más repetidos ha consistido en la realización de una, dos, tres y cuatro impresiones en cada uno de los electrodos, respectivamente (véase Fig.24).

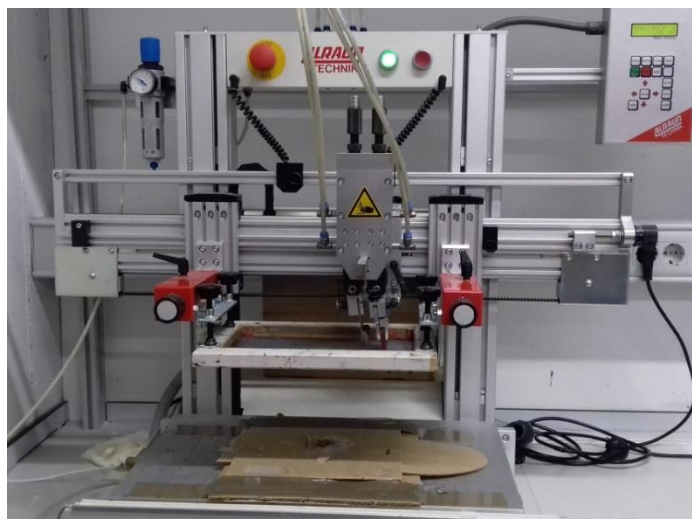


Figura 22. Screenprinter utilizado.

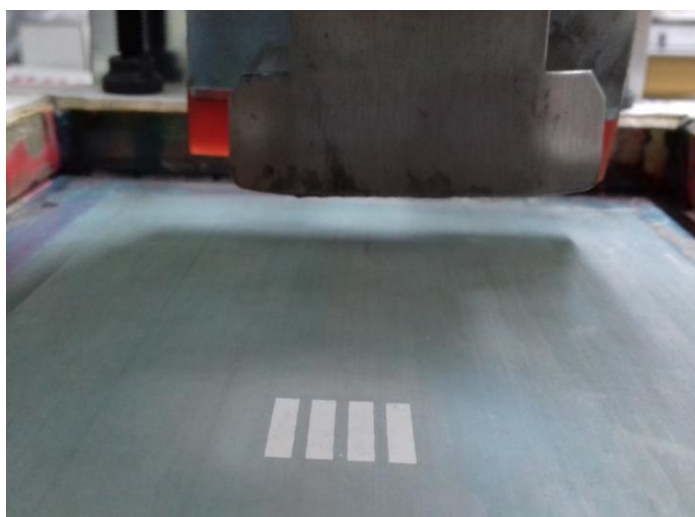


Figura 23. Malla a través de la cual se realiza la impresión de los electrodos.

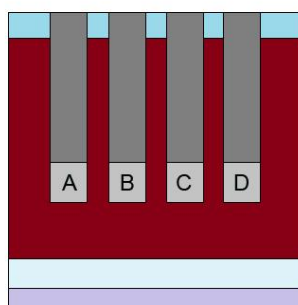


Figura 24. Esquema frontal de las células terminadas.

Donde:

- Célula A: impresión con una pasada.
- Célula B: impresión con dos pasadas.
- Célula C: impresión con tres pasadas.
- Célula D: impresión con cuatro pasadas.

Una vez finalizado el proceso de fabricación, las células obtenidas presentarán una estructura en capas típica de la configuración invertida, similar a la ya descrita anteriormente y que puede observarse en la Figura 25.

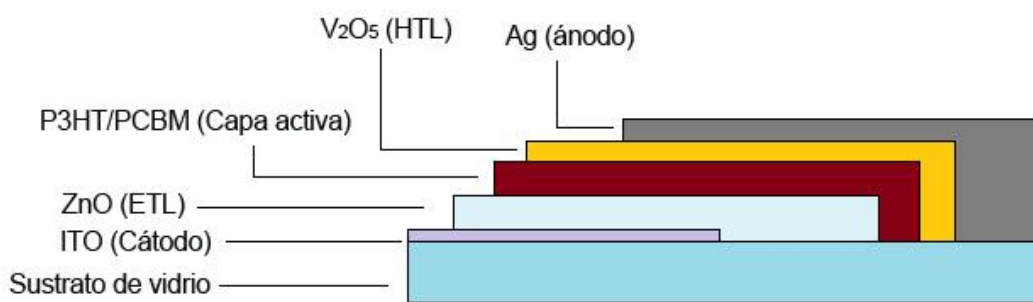


Figura 25. Estructura de las OSC fabricadas.

5.2. CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de los dispositivos fabricados se ha utilizado un simulador solar *ABET Technologies Sun2000* y el software de adquisición de datos *LabView* (véase Fig. 26, Fig. 27). Una vez medida la superficie de las células que van a ser caracterizadas se introducen en los soportes diseñados a tal efecto, conectados a las fuentes de tensión e intensidad, y se pone en marcha el programa de adquisición de datos.

El simulador solar empleado trabaja bajo las condiciones AM 1.5 estandarizadas para la caracterización de paneles fotovoltaicos. Una vez transcurrido el tiempo de trabajo del software, este nos devuelve los datos correspondientes a la eficiencia, V_{OC} , I_{SC} y FF.



Figura 26. Simulador solar *Abet Technologies Sun2000*²⁵.

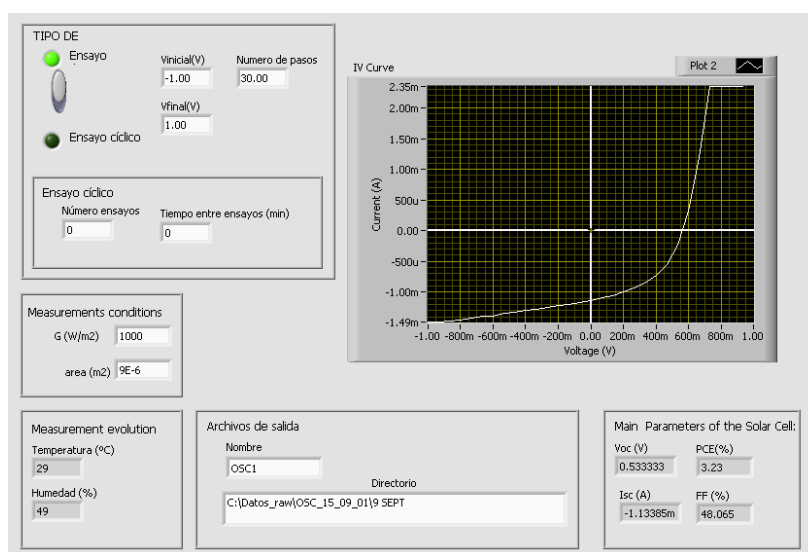


Figura 27. Software *LabView*.

6. RESULTADOS

6.1 CÉLULAS FABRICADAS SIN HTL

Las primeras células fabricadas constan únicamente de cátodo, ETL, capa activa y ánodo, fabricados mediante los materiales y procedimientos anteriormente descritos. Se han realizado por este método cuatro sustratos variando el método de fabricación del ánodo, de la siguiente forma:

- Sustrato 1: electrodo de Ag fabricado mediante *screenprinting*.
- Sustrato 2: electrodo de Ag fabricado mediante evaporación.
- Sustrato 3: electrodo de Ag fabricado mediante *blade coating*.
- Sustrato 4: electrodo de Ag fabricado mediante *blade coating*.

Los resultados obtenidos para este grupo de sustratos muestran una eficiencia nula en todas las células que los componen a excepción del sustrato 2, que han sido fabricadas utilizando el método convencional por evaporación y actúan como células de control. La curva I-V del resto de células es equivalente a la curva característica de una resistencia pura (véase Fig. 28). Esto podría asociarse a un problema relacionado con la pasta de plata empleada, pudiendo esta formar un mal contacto con el resto del dispositivo o bien penetrar físicamente^{28, 29} en la capa anterior ocasionando problemas en el funcionamiento.

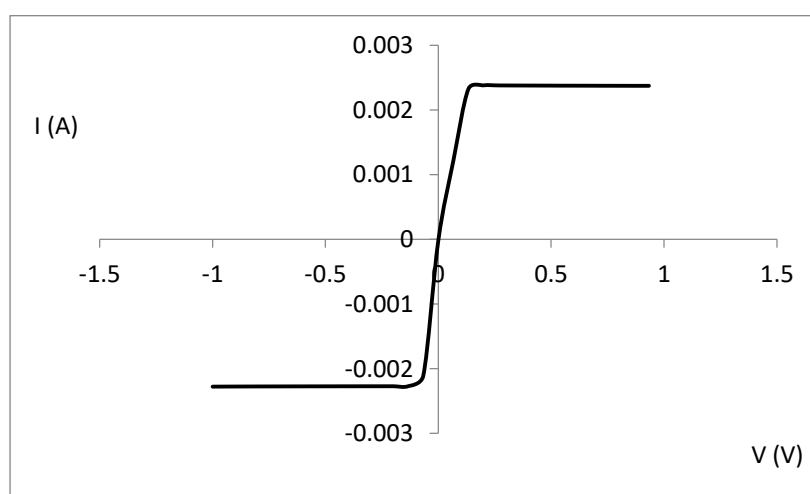


Figura 28. Curva de OSC equivalente a una resistencia pura.

6.2. PEDOT COMO HTL

Se ha intentado realizar una prueba con PEDOT para ser utilizado como HTL. Con el objetivo de reducir la viscosidad del PEDOT este ha sido mezclado con isopropanol (IPA) en distintas proporciones:

- Mezcla 1: PEDOT:IPA en proporción 1:1.
- Mezcla 2: PEDOT:IPA en proporción 2:1.
- Mezcla 3: PEDOT:IPA en proporción 5:1.
- Mezcla 4: PEDOT:IPA en proporción 10:1.

A continuación se ha fotografiado y medido el ángulo de mojado (véase Fig.29) de las distintas disoluciones de PEDOT:IPA sobre los sustratos.

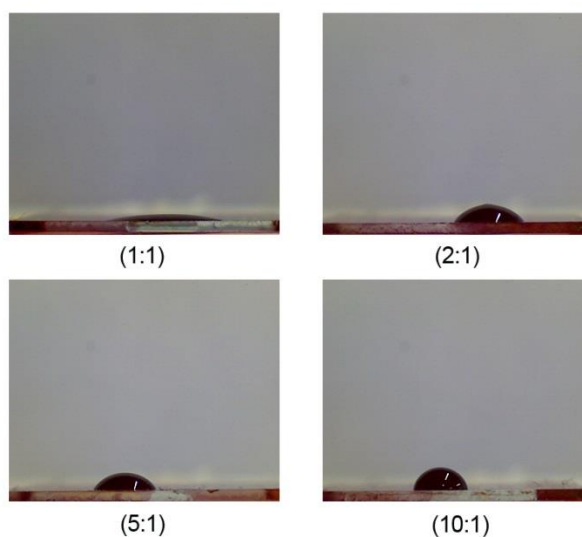


Figura 29. Mojado de las distintas disoluciones de PEDOT:IPA.

- Mezcla 1: 14°.
- Mezcla 2: 48°.
- Mezcla 3: 52°.
- Mezcla 4: 71°.

No obstante, no ha sido posible depositar ninguna de las disoluciones ni mediante *spincoating* ni mediante *blade coating*, de manera que no han podido obtenerse resultados concluyentes para dichas células.

6.3. INCLUSIÓN DE V₂O₅ COMO HTL

La incorporación de una capa de V₂O₅ como HTL surge de un interés por comprobar si se produce un aumento en la recolección de portadores de carga en las células, lo que conllevaría una mejora en el funcionamiento de las mismas tal y como describe su uso en otras fuentes^{26, 27}. También se ha contemplado la posibilidad de que, en caso de que el problema de la pasta de plata utilizada sea que esta penetra en las capas inferiores, una capa intermedia entre la capa activa y la plata ayude a favorecer el contacto actuando como una barrera física.

Se han realizado diferentes ensayos variando la presencia de la HTL de V₂O₅. En todas las células expuestas a continuación el electrodo de plata ha sido fabricado mediante evaporación y los parámetros de *annealing* son idénticos. Los resultados de la Tabla 2 parecen indicar que la presencia de la HTL no disminuye los parámetros característicos de las células. También puede observarse que los mayores valores de eficiencia, V_{OC} y FF se alcanzan en aquellas células que sí presentan HTL.

Nombre		η (%)	Voc (V)	Isc (A)	FF
OSC	HTL				
C1A	V2O5	0.31	0.33	-3E-04	32.6
C1B	V2O5	0.36	0.33	-3E-04	32.8
C1C	V2O5	0.15	0.2	-3E-04	27.2
C1D	V2O5	0.23	0.27	-3E-04	30.1
C2A	V2O5	0.54	0.4	-4E-04	30.7
C2B	V2O5	0.3	0.27	-4E-04	26.4
C2C	V2O5	0.37	0.27	-4E-04	29.7
C2D	V2O5	0	0	-6E-05	0
C3A	V2O5	0.74	0.47	-4E-04	35.3
C3B	V2O5	1.23	0.53	-4E-04	49.8
C3C	V2O5	1.36	0.53	-5E-04	50.4
C3D	V2O5	1.19	0.53	-4E-04	46.9
C4A	Sin V2O5	0.1	0.13	-2E-04	34.2
C4B	Sin V2O5	0.22	0.2	-2E-04	41.9
C4C	Sin V2O5	0.08	0.13	-2E-04	31.7
C4D	Sin V2O5	0.17	0.2	-2E-04	46
C5A	Sin V2O5	0.38	0.2	-6E-04	29.8
C5B	Sin V2O5	0.17	0.13	-4E-04	25.6
C5C	Sin V2O5	0.21	0.13	-5E-04	30.2
C5D	Sin V2O5	0.52	0.27	-6E-04	29.7
C6A	Sin V2O5	0	0	-4E-04	0
C6B	Sin V2O5	0.25	0.13	-5E-04	36.7
C6C	Sin V2O5	0.26	0.13	-5E-04	36.1
C6D	Sin V2O5	0	0.07	-4E-04	0

Tabla 2. Resultados obtenidos para células fabricadas con y sin HTL.

6.3.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ANNEALING

En uno de los experimentos se ha variado el tiempo y la temperatura del annealing térmico para comprobar su efecto en el funcionamiento de los dispositivos en relación con el tiempo y temperatura convencionales. Ha sido realizado a una temperatura de 140 °C y durante 5 minutos. Para el caso de la célula fabricada mediante screenprinting se han obtenido eficiencias nulas al igual que aplicando el annealing convencional, de modo que no es posible recabar alguna información útil a partir de dichos resultados, que pueden verse en la Tabla 3.

Nombre OSC	Método	η (%)	Voc (V)	Isc (A)	FF
C1A	Screenprinting y annealing 5 min a 140°C	0	0.53	-8.4E-05	0
C1B	Screenprinting y annealing 5 min a 140°C	0	0	-8.5E-05	0
C1C	Screenprinting y annealing 5 min a 140°C	0	0	-8.8E-05	0
C1D	Screenprinting y annealing 5 min a 140°C	0	0	-8.9E-05	0

Tabla 3. Resultados obtenidos para células fabricadas con annealing más corto y a mayor temperatura. Electrodo fabricado mediante screenprinting.

La Tabla 4 muestra los resultados para un grupo de células fabricadas mediante el método convencional de evaporación. Las condiciones del annealing son las mismas que las indicadas anteriormente:

Nombre OSC	Método	η (%)	Voc (V)	Isc (A)	FF
C2A	Evaporación y annealing 5 min a 140°C	0.83	0.53	-3E-04	41.7
C2B	Evaporación y annealing 5 min a 140°C	0.16	0.2	-3E-04	22.2
C2C	Evaporación y annealing 5 min a 140°C	0	0	-3E-04	0
C2D	Evaporación y annealing 5 min a 140°C	0	0	-9E-05	0

Tabla 4. Resultados obtenidos para células fabricadas con annealing más corto y a mayor temperatura. Electrodo fabricado mediante evaporación.

Puede observarse cómo dos de ellas muestran eficiencias nulas mientras que las otras dos presentan valores de eficiencia pequeños pero considerables, pese a que no se aprecia una mejora significativa debido al cambio de las condiciones de *annealing*. En la Tabla 5 se muestran las eficiencias obtenidas para células fabricadas con las mismas características que las anteriores (HTL y ánodo mediante evaporación) bajo condiciones convencionales.

Fecha	Nombre OSC	η (%)
16-mar	C1A	0.17
	C1D	0.1
	C2A	1.14
	C2B	1
23-mar	C2A	0.31
	C2B	0.36
	C2C	0.15
	C2D	0.23
11-may	C1A	1.22
	C1B	1.35
	C2A	0.75
	C2C	0.66
30-may	C3A	1.53
	C3B	1.31
	C3C	1.31
	C3D	1.44
	η media	0.81

Tabla 5. Resultados de eficiencias para células fabricadas con HTL, evaporación y annealing convencional.

En vista a los datos parece ser que se obtienen eficiencias algo superiores en las células aplicando el *annealing* convencional. No obstante dos de las cuatro células que han recibido menor tiempo de *annealing* funcionan aceptablemente. A pesar de haberse realizado un único estudio en este trabajo y no arrojar resultados concluyentes, la posibilidad de optimizar el tiempo de *annealing* es un interesante punto de estudio desde el punto de vista energético.

6.3.2. USO DE V_2O_5 ENVEJECIDO

A continuación se muestran los resultados para el uso de V_2O_5 como HTL cuando ha pasado un periodo de tiempo guardado en la cámara frigorífica, comparándolo con el que ha sido utilizado el mismo día de su elaboración. A pesar de que hay cuatro células que muestran una eficiencia nula habiendo sido fabricadas con una HTL hecha el mismo día, el resto de estas células presentan valores de eficiencia, V_{OC} y FF mayores, así como menores valores de I_{SC} . Esto puede observarse en la Tabla 6.

Fecha	Nombre OSC	HTL	η (%)	Voc (V)	Isc (A)	FF
05-abr	C2A	Envejecido 13 días	0.46	0.47	-1E-04	47.1
	C2B	Envejecido 13 días	0.45	0.47	-1E-04	46.7
	C2C	Envejecido 13 días	0.45	0.47	-1E-04	46.5
	C2D	Envejecido 13 días	0.44	0.47	-1E-04	46.3
11-may	C1A	Recién hecho	1.22	0.6	-2E-04	54.6
	C1B	Recién hecho	1.35	0.6	-3E-04	53.6
	C1C	Recién hecho	0	0	-2E-04	0
	C1D	Recién hecho	0	0	-5E-05	0
	C2A	Recién hecho	0.75	0.53	-2E-04	55.5
	C2B	Recién hecho	0	0	0	0
	C2C	Recién hecho	0.66	0.53	-2E-04	52.3
	C2D	Recién hecho	0	0	0	0
30-may	C3A	Recién hecho	1.53	0.53	-8E-04	43.5
	C3B	Recién hecho	1.31	0.47	-9E-04	38.2
	C3C	Recién hecho	1.31	0.47	-8E-04	43.1
	C3D	Recién hecho	1.44	0.47	-8E-04	45.8

Tabla 6. Resultados obtenidos para células fabricadas con HTL envejecida y recién hecha.

6.4. EVAPORACIÓN DESPUÉS DE SCREENPRINTING

A continuación se muestran los resultados para las células con electrodo de plata (ánodo) realizado por evaporación, screenprinting y evaporación y screenprinting combinadas (véase Tabla 7). Todas las células han sido fabricadas con una capa de V_2O_5 como HTL.

Nombre OSC	Método	η (%)	Voc (V)	Isc (A)	FF
C1A	Screenprinting	0	0.07	-2E-04	0
C1B	Screenprinting	0.04	0.07	-2E-04	32.2
C1C	Screenprinting	0.04	0.07	-2E-04	34.6
C1D	Screenprinting	0	0.07	-2E-04	0
C1-1A	Screen + evaporación	0.37	0.47	-2E-04	47.7
C1-1B	Screen + evaporación	0.37	0.47	-2E-04	47.7
C1-1C	Screen + evaporación	0.37	0.47	-2E-04	47.4
C1-1D	Screen + evaporación	0.37	0.47	-2E-04	47.3
C2A	Evaporación	0.46	0.47	-1E-04	47.1
C2B	Evaporación	0.45	0.47	-1E-04	46.7
C2C	Evaporación	0.45	0.47	-1E-04	46.5
C2D	Evaporación	0.44	0.47	-1E-04	46.3

Tabla 7. Resultados obtenidos para células con diferentes métodos de fabricación del electrodo.

Puede observarse que las células cuyo ánodo ha sido fabricado mediante *screenprinting* presentan valores de eficiencia nulos o despreciables, mientras que aquellas cuyo ánodo ha sido fabricado mediante evaporación presentan un valor de eficiencia aceptable que verifica su funcionamiento. Sin embargo, aquellas que han sido evaporadas después del uso del *screenprinting* presentan valores de eficiencia similares a las que únicamente han sido evaporadas, lo que nos hace considerar que la pasta de plata no destruye o incapacita las capas inferiores sino que los problemas de funcionamiento derivados del uso del *screenprinting* tienen más que ver con el hecho de que la pasta no haga un buen contacto con el resto de la estructura del dispositivo. A continuación se muestra la evolución temporal de los parámetros de las células tras ser medidas después de un periodo de reposo en oscuridad (Tabla 8 y Tabla 9):

Nombre OSC		Método	$t = 24 h$			
			η (%)	Voc (V)	Isc (A)	FF
C1-1A	Screen + evaporación		0.09	0.2	-2E-04	24.1
C1-1B	Screen + evaporación		0	0	-3E-04	0
C1-1C	Screen + evaporación		0.17	0.33	-2E-04	29.1
C1-1D	Screen + evaporación		0.14	0.27	-2E-04	28.2
C2A	Evaporación		2.28	0.53	-5E-04	55.5
C2B	Evaporación		0	0	-3E-04	0
C2C	Evaporación		0.41	0.2	-4E-04	27.2
C2D	Evaporación		0.46	0.47	-1E-04	47.8

Tabla 8. Resultados obtenidos para células con diferentes métodos de fabricación del electrodo 24 horas después.

Nombre OSC		Método	$t = 21 \text{ días}$			
			η (%)	Voc (V)	Isc (A)	FF
C1A	Screen + evaporación		0.03	0.13	-7E-05	27.3
C1B	Screen + evaporación		0.1	0.27	-1E-04	32.5
C1C	Screen + evaporación		0.04	0.2	-6E-05	30.6
C1D	Screen + evaporación		0.04	0.2	-7E-05	23.3
C2A	Evaporación		1.65	0.6	-3E-04	52
C2B	Evaporación		0	0	-2E-04	0
C2C	Evaporación		0.22	0.2	-3E-04	21.2
C2D	Evaporación		1.67	0.6	-3E-04	53.4

Tabla 9. Resultados obtenidos para células con diferentes métodos de fabricación del electrodo 21 días después.

A partir de los anteriores resultados puede observarse cómo en algunos casos las características de las células han mejorado tras el periodo de reposo:

- En la célula C2A se observa una mejora sustancial de eficiencia tras un periodo de 24h alcanzándose un valor de $\eta = 2.28$, que disminuye hasta $\eta = 1.65$ cuando la lectura se efectúa 21 días después de su fabricación.
- En la célula C2D apenas se produce una variación en los parámetros a las 24h, pero transcurridos 21 días puede observarse cómo se produce un aumento desde $\eta = 0.44$ (día cero) hasta $\eta = 1.67$.

A continuación, en la Figura 30 se muestra la evolución temporal de las curvas I-V de la célula C2A:

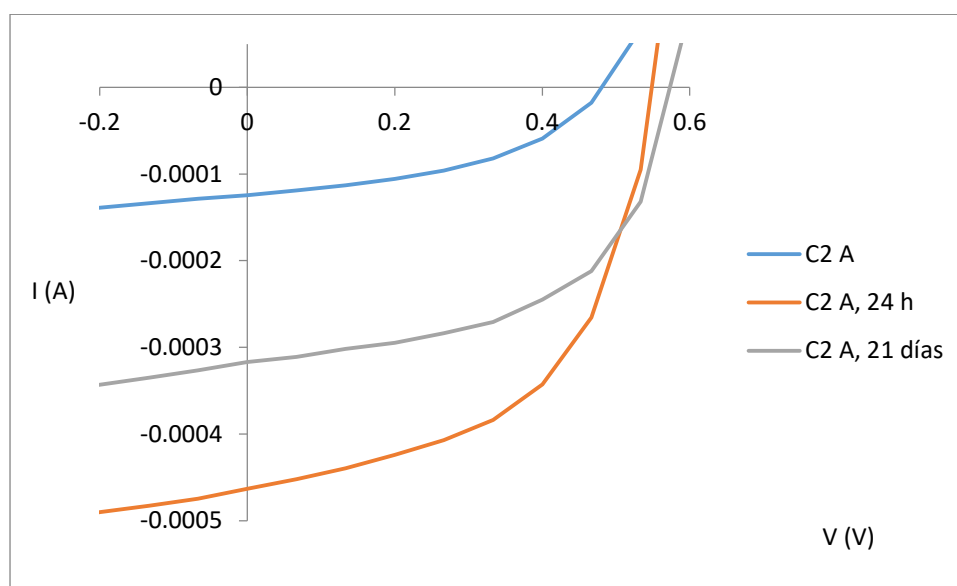


Figura 30. Evolución temporal de curva I-V de una célula.

Se ha realizado otro ensayo similar utilizando tres sustratos con los tres métodos de fabricación del electrodo y, nuevamente, las células correspondientes a aquellos sustratos cuyo electrodo ha sido fabricado mediante *screenprinting* presentan eficiencias nulas. Dichas células han sido analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) para intentar comprender qué sucede a nivel estructural con la pasta de plata utilizada para fabricar el electrodo mediante *screenprinting*.

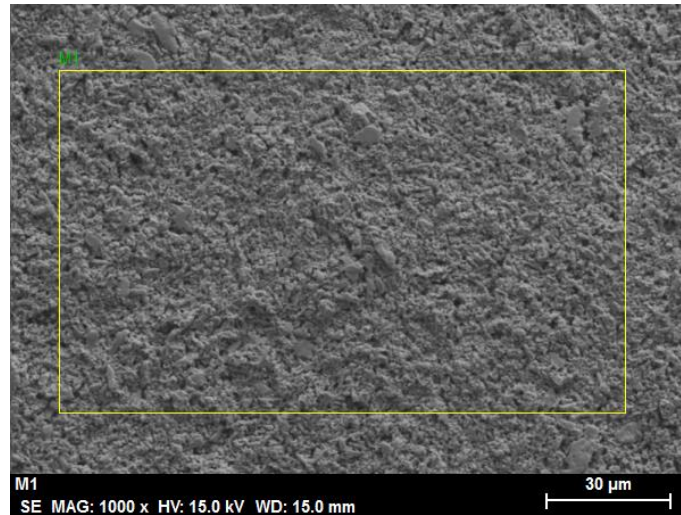


Figura 31. Imagen SEM de la superficie del electrodo de plata, escala de 30 μm.

Tal y como puede observarse en la Figura 31, en el electrodo fabricado mediante *screenprinting* existen regiones donde la superficie es bastante homogénea y no presenta poros apreciables, y a partir del análisis elemental EDX (abreviatura en inglés de *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) de la misma (véase Fig.32) se observa que prácticamente toda la composición de esa zona es plata.

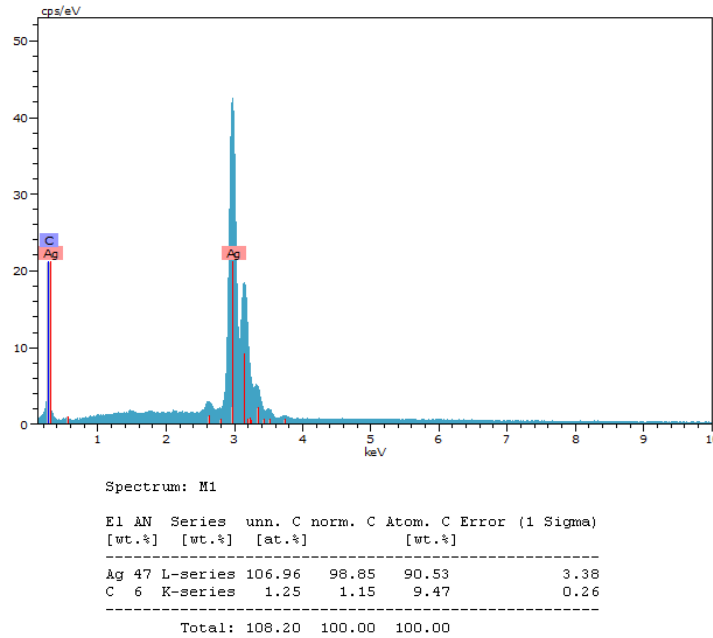


Figura 32. Análisis EDX de la superficie del electrodo de plata, muestra M1.

No obstante, observando una imagen a menor ampliación (ver Fig. 32) pueden observarse numerosos poros a lo largo de la superficie, los cuales pueden estar ocasionando que no se produzca un buen contacto con las capas subyacentes.

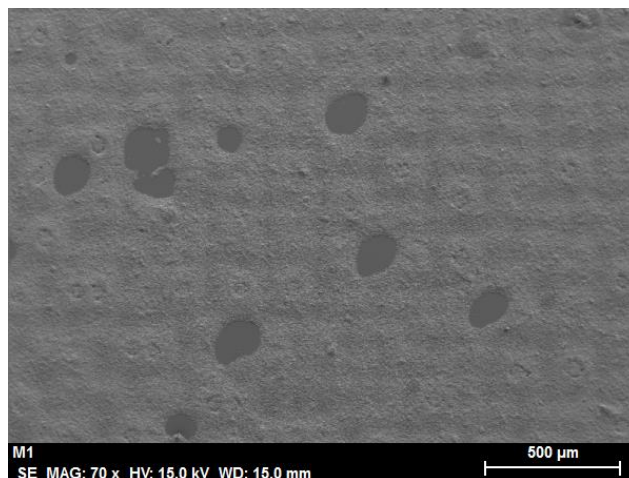


Figura 33. Imagen SEM de la superficie del electrodo de plata, escala de 500 μm.

Las imágenes correspondientes a los electrodos en los que se ha evaporado plata sobre el electrodo previamente fabricado mediante *screenprinting* muestran una superficie algo más homogénea en la que no parecen apreciarse poros (véase Fig. 34.a), a pesar de que los resultados indican que no parezca haber un contacto adecuado entre el electrodo y el resto de capas. En las Figuras 34.a y 34.b se aprecian algunas zonas más lisas y homogéneas que el resto, aunque los análisis EDX (véase Fig. 35) muestran que todas estas zonas tienen una composición idéntica que el resto de la región analizada.

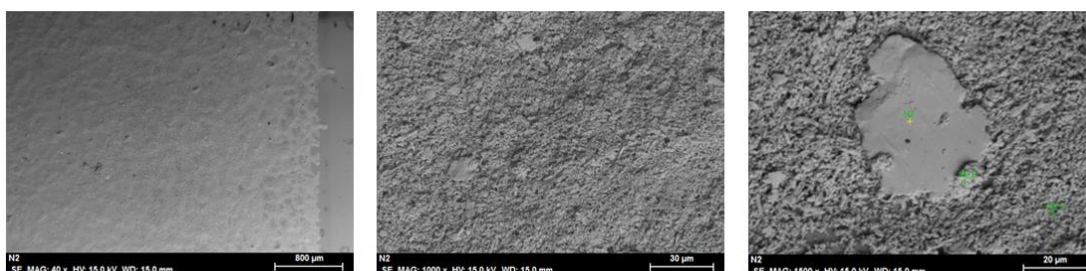


Figura 34. Imágenes SEM de la superficie del electrodo de plata a diferentes escalas: a) 800 μm. b) 30 μm. c) 20 μm.

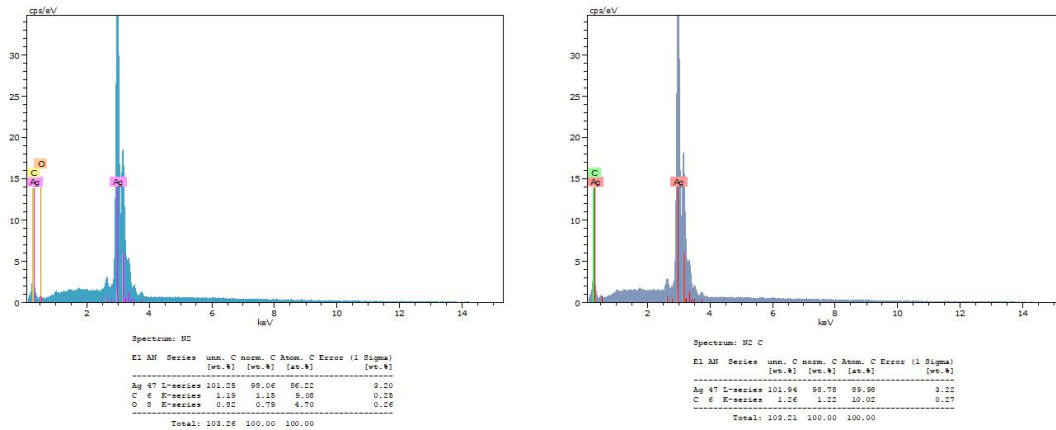


Figura 35. Análisis EDX de las distintas regiones de la superficie del electrodo de plata.

A continuación se muestran las imágenes y los análisis EDX para el electrodo de plata fabricado únicamente mediante evaporación. En la Figura 36 puede verse la superficie de dicho electrodo en su menor ampliación. Aunque se observa una morfología bastante más lisa y homogénea que en las células anteriores en zonas amplias, se identifican pequeños núcleos de forma regular a lo largo de la superficie (véase Fig.39). Tanto el análisis EDX de estos núcleos como el del resto de la superficie (véase Fig.37, Fig.38) nos dan información sobre el resto de elementos que conforman las otras capas de la célula. Esto puede justificarse debido a que el espesor de la capa de plata depositada por evaporación es mucho menor que el de la misma capa depositada por *screenprinting*, de modo que el análisis ha sido realizado a lo largo de todas las capas de la célula.

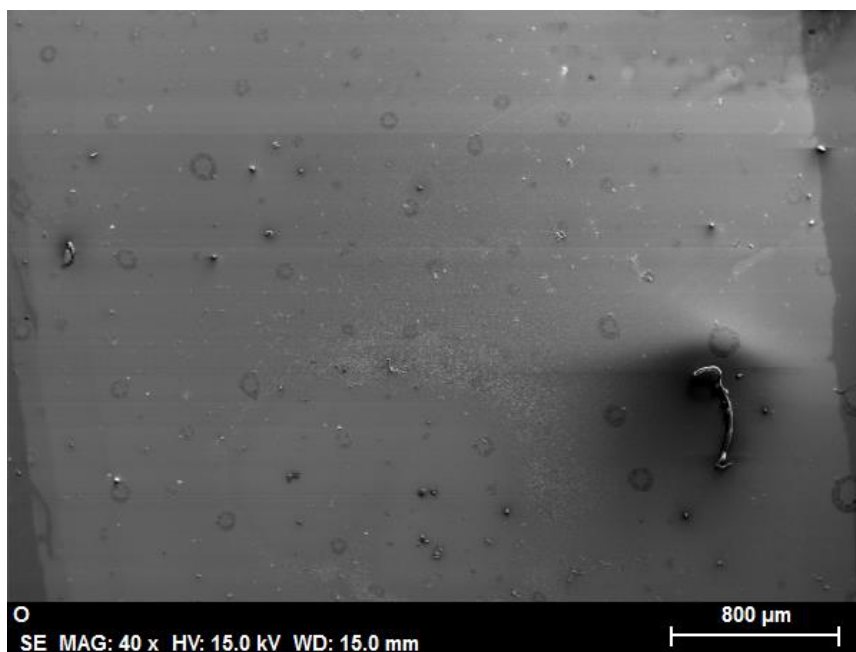


Figura 36. Imagen SEM de la superficie del electrodo de plata depositado por evaporación, escala 800 μm.

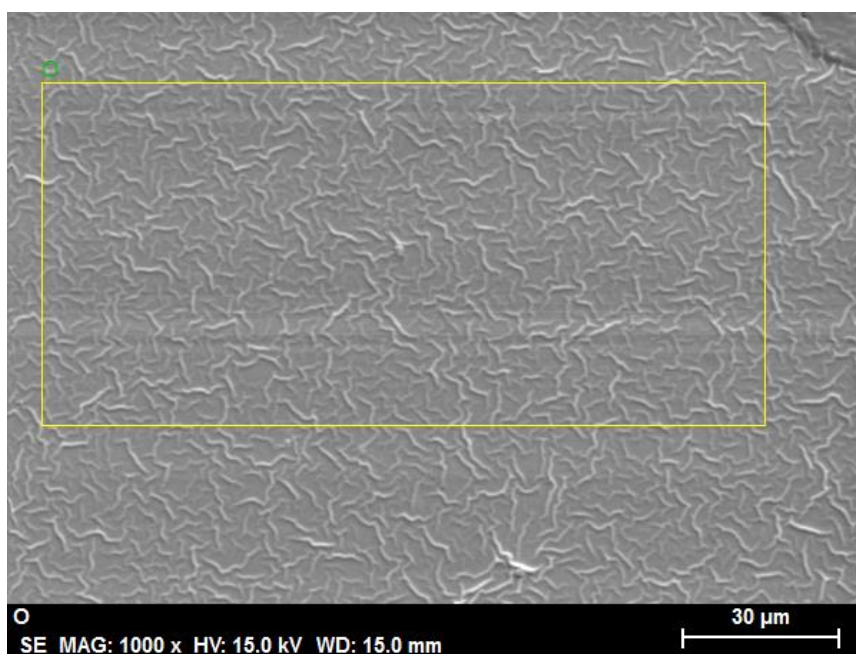


Figura 37. Imagen SEM de la superficie del electrodo de plata depositado por evaporación, escala 30 μm.

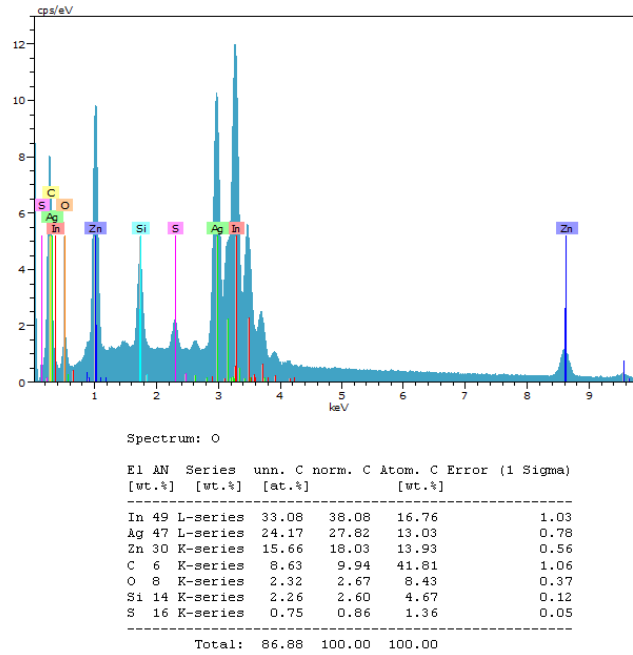


Figura 38. Análisis EDX de la superficie del electrodo de plata fabricado por evaporación, donde se aprecian elementos pertenecientes a capas adyacentes.

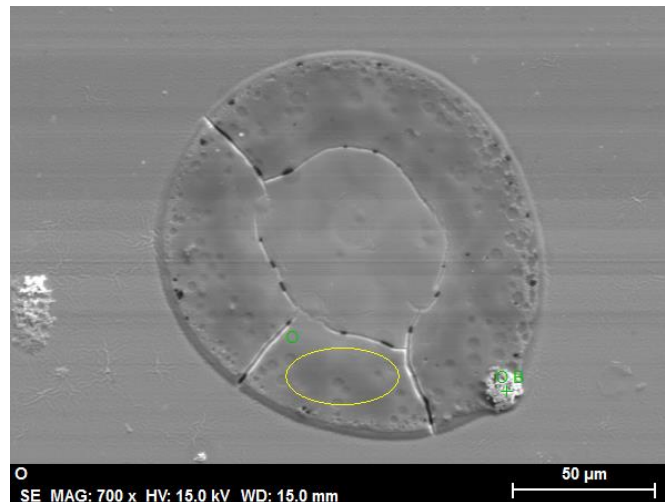


Figura 39. Imagen SEM de uno de los núcleos observados en la superficie del electrodo.

Los resultados obtenidos a partir del análisis EDX (véase Fig. 40) muestran cómo los núcleos mencionados parecen estar compuestos igualmente por plata, a la vez que se siguen identificando elementos pertenecientes a capas subyacentes. Sin embargo pueden observarse a su vez pequeños gránulos (Fig.39) cuyo análisis EDX muestra altas concentraciones de vanadio, además de plata. Esto parece sugerir que el vanadio procedente de la HTL forma pequeños agregados que pueden apreciarse desde la superficie del electrodo (véase Fig. 41).

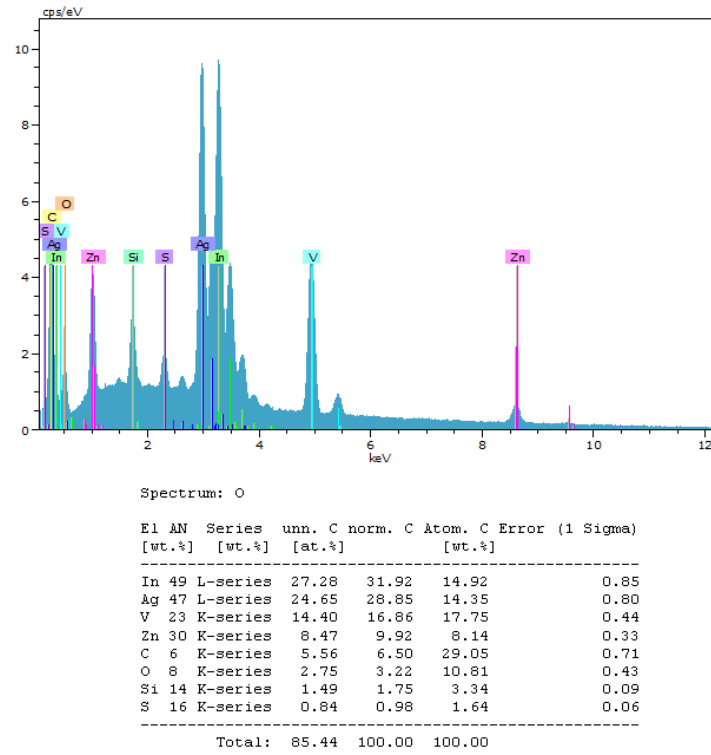


Figura 40. Análisis EDX de los núcleos visibles en la superficie del electrodo de plata evaporado.

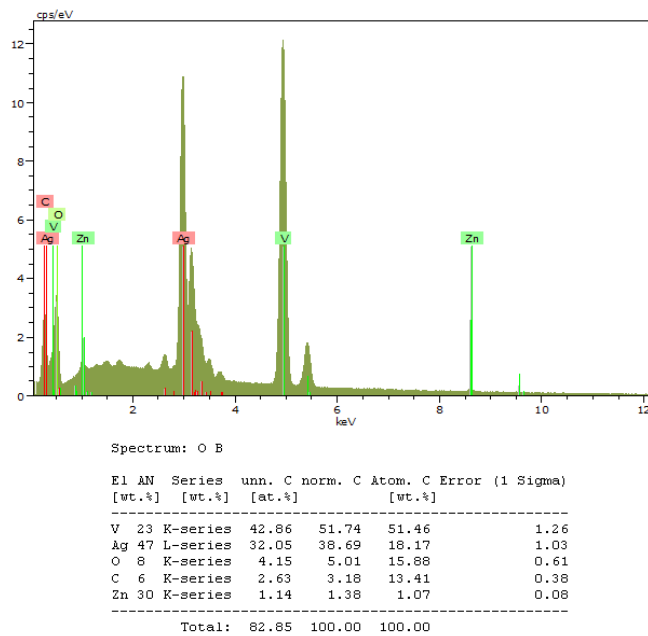


Figura 41. Análisis EDX de los agregados visibles en los núcleos.

6.5. USO DE MULTICAPAS DE PLATA

Durante la fabricación del electrodo de plata mediante *screenprinting* se han realizado ensayos variando el número de pasadas realizadas en cada electrodo, tal y como se explica en la sección experimental (véase Fig. 24). La intención de estos ensayos es comprobar si el número de capas aplicadas al electrodo conlleva alguna mejora en el funcionamiento de las células. En caso de que el mal funcionamiento derivado del uso del *screenprinter* se deba a problemas de contacto entre las capas y no de penetración en las capas inferiores, un mayor número de pasadas podría reducir la porosidad superficial del electrodo y favorecer el contacto.

Los resultados obtenidos muestran cómo todas las células presentan una eficiencia nula. Aparentemente el número de pasadas no hace mejorar el contacto entre el electrodo y el resto de capas de la célula, ya que no se muestra ningún aumento significativo en ninguno de los parámetros.

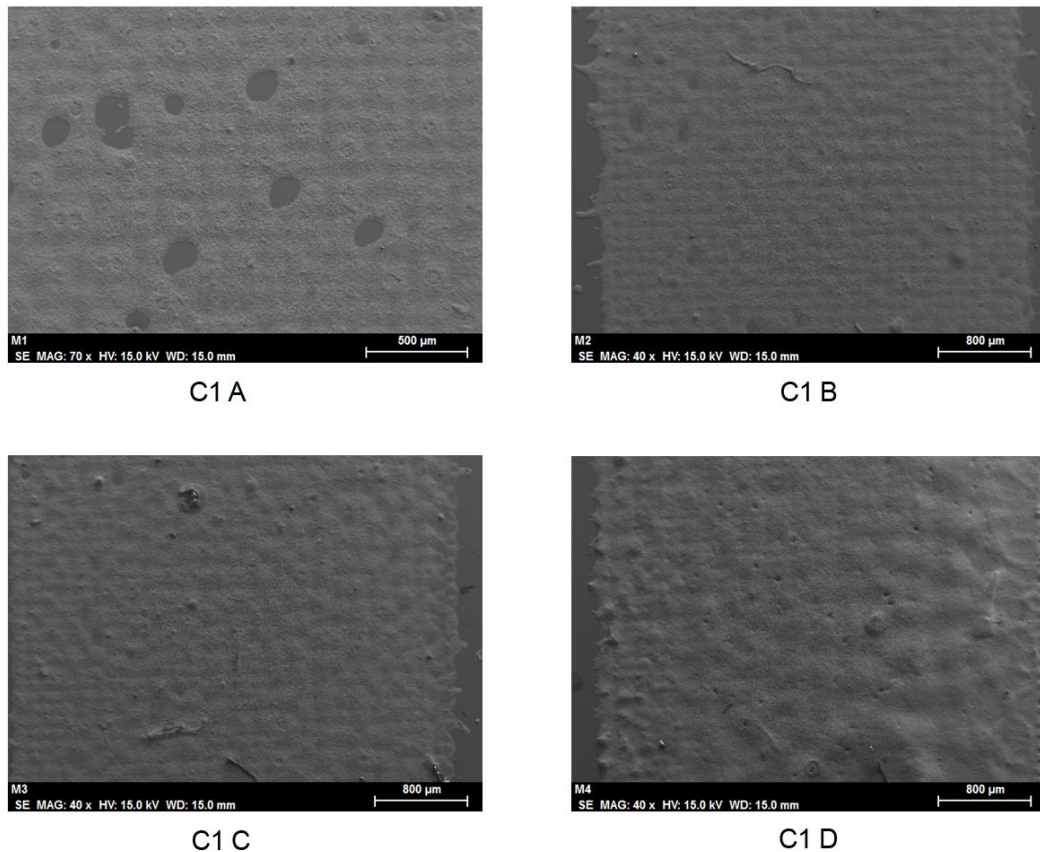


Figura 42. Imágenes SEM de los electrodos realizados mediante screenprinting. C1A: 1 pasada. C1B: 2 pasadas. C1C: 3 pasadas. C1D: 4 pasadas. Nótese que la ampliación en la primera imagen es algo mayor.

La Figura 42 muestra las imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido de la superficie de los electrodos de plata para cuatro células, fabricados mediante screenprinting con una, dos, tres y cuatro pasadas respectivamente. En ella puede observarse cómo al aumentar el número de pasadas del *screenprinter* la superficie se vuelve más homogénea y la porosidad disminuye, a pesar de no haberse logrado establecer un buen contacto para obtener resultados aplicando este método.

7. CONCLUSIONES

Tras abordar el estudio de diferentes parámetros dentro de una línea de investigación centrada en optimizar el funcionamiento, la durabilidad y la productividad de los dispositivos solares orgánicos, los experimentos realizados arrojan una serie de conclusiones que pueden ser útiles de cara a la progresión en el desarrollo de los mismos.

Por un lado, atendiendo a los resultados obtenidos la arquitectura invertida de las células parece constituir un método tan eficiente, al menos, como la arquitectura convencional, además de ofrecer interesantes posibilidades como la sustitución del PEDOT:PSS por otros materiales más fácilmente procesables, económicos y químicamente estables. La incorporación de V_2O_5 como capa transportadora de huecos ha resultado ser un método eficiente como sustituto al empleo de PEDOT:PSS. La capa de V_2O_5 es procesable en disolución, no requiere de calentamiento previo o posterior y las células fabricadas con la misma han aportado eficiencias competentes, alcanzándose valores de 2.5%. Aunque no se ha realizado un estudio profundo acerca del uso de V_2O_5 , envejecido las células realizadas con el mismo presentan eficiencias significativas. Esto podría resultar interesante para futuros estudios, ya que sugiere que el V_2O_5 puede tener una durabilidad aceptable, a diferencia de otros materiales empleados más difíciles de conservar como el ZnO.

A partir del estudio de la evolución temporal de las células, parece confirmarse que hay un progreso en los parámetros de las mismas tras periodos de reposo en oscuridad, lo que constituye un importante ámbito de estudio en términos de optimización. No obstante es importante que se continúen elaborando y repitiendo ensayos que ayuden a refinar y optimizar cada vez más los métodos llevados a cabo en el laboratorio, de forma que se logre alcanzar una buena reproducibilidad. Los experimentos realizados han presentado resultados en muchas ocasiones irregulares, obteniéndose valores diferentes para cuatro células presentes en el mismo sustrato y fabricadas con idénticos materiales y métodos.

Por otro lado, la elaboración de todas las capas a partir de disoluciones, salvo el electrodo de plata, constituye un método válido para la fabricación de células solares con resultados significativos. Dentro de los métodos empleados, el *spincoating* es el que ha dado resultados más favorables y rápidos. Uno de los intentos por sustituir el proceso de evaporación del electrodo de plata por otro menos costoso y escalable a mayores niveles de producción ha sido la impresión mediante *screenprinting*. Los resultados de las células fabricadas por este método no ofrecen ningún valor significativo en ninguno de sus parámetros, lo que lleva a pensar que el disolvente presente en la pasta de plata penetra en las capas subyacentes, impidiendo el funcionamiento. Sin

embargo, se han obtenido resultados significativos para dos células en las que se ha evaporado plata sobre el electrodo impreso previamente, así como imágenes mediante microscopía SEM que indican que un mayor número de capas depositadas mediante *screenprinting* puede ayudar a reducir la porosidad superficial y mejorar el contacto interfacial. El estudio de las posibles aplicaciones de técnicas de impresión con buenos resultados constituye un campo prometedor para la optimización de los procesos de fabricación de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos, un paso fundamental, entre otros, para la incorporación de los mismos en la vida cotidiana.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Spanggaard H., Krebs F.C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83 (2004), 125-146.
2. Li G., Zhu R., Yang Y. Polymer solar cells. *Nat. Photonics*, 6 (2012), 156-161.
3. <https://www.ck12.org/book/CK-12-Chemistry-Concepts-Intermediate/section/9.19/>
4. Martínez J.P., Valverde R. G., Romero A.J.F., Yeregui A.U. “Polímeros conductores: Su papel en un desarrollo energético sostenible” Ed. Reverté (2010).
5. Krebs F.C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009), 394-412.
6. Minami T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films*, 516 (2008), 5822-5828.
7. Chkoda L., Heske C., Sokolowski M., Umbach E., Steuber F., Staudigel J., Stößel M., Simmerer J. Work function of ITO substrates and band-offsets at the TPD/ITO interface determined by photoelectron spectroscopy. *Synthetic Metals*, 111-112 (2000), 315-319.
8. Etxebarria I., Ajuria J., Pacios R. Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%. *Organic Electronics*, 19 (2015), 34-60.
9. Tang C.W. Two layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*. 48 (1986), 183-185.
10. Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258 (1992), 1474-1476.
11. Yu G., Heeger A.J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 78 (1995), 4510-4515.
12. You J., Dou L., Yoshimura K., Kato T., Ohya K., Moriarty T., Emery K., Chen C. Gao J., Li G., Yang Y. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nature communications*, 4 (2013), 1446.
13. Environmentally Printing Efficient Organic Tandem Solar Cell with High Fill Factors: A Guideline Towards 20% Power Conversion Efficiency. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 1400084.
14. Larsen-Olsen T.T., Andersen T.R., Andreasen B., Böttiger A.P.L., Bundgaard E., Norrman K., Andreasen J.W., Jorgensen M., Krebs F.C. Roll-to-roll processed polymer tandem solar cells partially processed from water. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 97 (2012), 43-49.
15. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Advanced Materials*, 23(2011), 3597-3602.

16. Chen L.M., Hong Z., Li G., Yang Y. Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, 21 (2009), 1434-1449.
17. Brunetti F.G., Kumar R., Wudl F. Organic electronics from perylene to organic photovoltaics: painting a brief history with a broad brush. *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010), 2934-2948.
18. Huang J., Huang H. *Organic and Hybrid Solar Cells*. (Springer, 2014).
19. Huang J., Yin Z., Zheng Q. Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011), 3861-3877.
20. Zilberberg K., Trost S., Schmidt H., Riedl T. Solution Processed Vanadium Pentoxide as Charge Extraction Layer for Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011), 377-381.
21. Ongul F. Solution-processed inverted organic solar cell using V₂O₅ hole transport layer and vacuum free EGaIn anode. *Optical Materials*, 50 (2015), 244-249.
22. <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/8-3-multiple-bonds/>.
23. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/684449?lang=es®ion=ES&gclid=EAIaIQobChMI75uXkKHlgIVFxQbCh3H7wYpEAAYASAAEgJtu_D_BwE.
24. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/445703?lang=es®ion=ES>.
25. <http://abet-technologies.com/>
26. Larsen-Olsen T.T., Bundgaard E., Sylvester-Hvid K.O., Krebs F.C. A solution process for inverted tandem solar Cells. *Organic Electronics*, 12 (2011), 364-371.
27. Espinosa N., Dam H.F., Tanenbaum D.M., Andreasen J.W., Jorgensen K., Krebs F.C. Roll-to-Roll Processing of Inverted Polymer Solar Cells using Hydrated Vanadium (V) Oxide as a PEDOT:PSS Replacement. *Materials*, 4 (2011), 169-182.
28. Krebs F.C. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics*, 10 (2009), 761-768.
29. Emmott C.J.M., Urbina A., Nelson J. Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 97 (2012), 14-21.
30. <https://www.eia.gov/consumption/>.

