



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

## Utilización de polímeros de bajo band-gap en células fotovoltaicas

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER UNIVERSITARIO EN ENERGÍAS RENOVABLES

**Autor:** Rocío García Martínez  
**Director:** Javier Padilla Martínez  
**Codirector:** José Abad López

Cartagena, 20 de julio de 2015



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



# AGRADECIMIENTOS

---

---

A lo largo de este curso 2014/2015, muchas han sido las personas que me han apoyado y a las que quiero dedicar unas palabras.

En primer lugar, me gustaría agradecer a la Fundación Iberdrola la confianza que depositó en mí en junio del 2014 al otorgarme la beca que hizo posible mi vuelta a los estudios.

Gracias a José Pablo Delgado, Antonio Urbina, Ángel Molina y Antonio Sánchez Kaiser por compartir con los alumnos del Máster de Energías Renovables su sabiduría y su profesionalidad y hacernos disfrutar en cada clase.

Muchas gracias a mis compañeros y a mis tutores, Javier Padilla y José Abad, por sus consejos, su paciencia, su apoyo incondicional, su completa disposición (incluso en fin de semana), su positividad y los buenos ratos en el laboratorio.

Quisiera finalizar estas palabras dando las gracias a las personas que forman parte de mi día a día; esas que nunca me fallan y que, aunque estén lejos, consiguen hacerme sentir que están a mi lado en todo momento.

A mis amigas, Sara, Gloria, Noe y a mi diseñador gráfico y gran amigo, Diego, por ser unos de mis grandes apoyos y mis mayores críticos. Me siento muy afortunada de poder contar con personas como vosotros y por formar parte de vuestras preocupaciones y alegrías. Sé que no es fácil rodearse de buena gente en esta vida y yo estoy segura de que con vosotros lo he conseguido. ¡Gracias preciosuras!

A mi palentino favorito, el que me ha acompañado vía Skype cada noche de este curso y ha sufrido mis nervios pre y post-exámenes; el que me empuja cada día a ser mejor persona y me hace sentir querida, amada y afortunada. A ti, mi amor, lo más precioso de mi 2014, por estar a mi lado firme, incluso en la distancia, por tu apoyo, tu cariño y tu compañía. Gracias, mi precioso, te quiero.

Quiero darle las gracias a mis padres por haberme regalado dos de las personas más maravillosas de mi vida: mis hermanas, Elisabet y Cristina. A mis guerreras, unas fieras de la vida con una fuerza increíble e imposible de superar. Por enseñarme que en este mundo existen personas capaces de levantarse cada día y dar lo mejor de sí mismas incluso en los peores momentos. Por ser un ejemplo imparable de lucha, fuerza, tesón, honestidad y humildad, y a la vez de grandeza. Mil gracias por estar a mi lado, por formar parte de mí y por hacerme sentir orgullosa y afortunada cada día. Os quiero con locura nenas.

A mis padres, Antonio y Pepi, siempre les he dedicado todos mis trabajos, todo lo bueno que he hecho en esta vida y todos mis logros, sin ser consciente de que los verdaderos autores de estos eran ellos. Estoy segura de que si ellos hubieran podido disponer de los medios que me han ofrecido habrían conseguido muchos más. Un millón de gracias por vuestros sacrificios, por ser el mejor ejemplo, por dar vuestra vida por nosotras y por llenar “la casa” de amor y risas. Os quiero papas.

Por último, quiero acabar este escrito dando las gracias a mi sobrina Jimena y a la alegría que viene en camino, por llenar nuestra vida de color y de ilusión. Os quiero sin límites, mis pequeños. Gracias “papis” por estos regalos.

*A mis padres,  
los verdaderos autores  
de todos mis logros.*





## **ÍNDICE**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. INTRODUCCIÓN A LAS CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS .....</b>                        | <b>1</b>  |
| <b>1.1. INTRODUCCIÓN .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS OSCS .....</b>                           | <b>4</b>  |
| <b>1.3. MODELADO DE UNA OSC Y PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS.....</b>                   | <b>6</b>  |
| <b>1.4. CONFIGURACIONES DE LAS OSCS .....</b>                                       | <b>9</b>  |
| 1.4.1. CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS DE HETEROUNIÓN<br>DISPERSA.....                    | 10        |
| 1.4.2. CÉLULAS TÁNDEM.....  | 12        |
| <b>1.5. POLÍMEROS DE BAJO BAND-GAP: EL PDPP3T .....</b>                             | <b>14</b> |
| 1.5.1. ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE OSCS FABRICADAS CON<br>PDPP3T .....                | 16        |
| <b>II. OBJETIVOS DEL TRABAJO FINAL DE MÁSTER .....</b>                              | <b>21</b> |
| <b>2.1. OBJETIVOS.....</b>  | <b>23</b> |
| <b>2.2. TAREAS REALIZADAS PARA ALCANZAR LOS OBJETIVOS<br/>      PROPUESTOS.....</b> | <b>24</b> |
| <b>III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>  | <b>27</b> |
| <b>3.1. INTRODUCCIÓN .....</b>  | <b>29</b> |
| <b>3.2. INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS .....</b>   | <b>29</b> |
| <b>3.3. REACTIVOS .....</b>   | <b>34</b> |
| <b>3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>  | <b>35</b> |
| 3.4.1. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE CAPA ACTIVA .....                            | 36        |
| 3.4.2. LIMPIEZA DEL SUSTRATO DE VIDRIO/ITO .....                                    | 37        |
| 3.4.3. DEPOSICIÓN DEL PEDOT:PSS .....   | 38        |
| 3.4.4. DEPOSICIÓN DE LA CAPA ACTIVA PDPP3T/PC <sub>60</sub> BM .....                | 40        |
| 3.4.5. TRATAMIENTO EN ATMÓSFERA DE DISOLVENTE (SOLVENT<br>ANNEALING).....           | 43        |
| 3.4.6. DEPOSICIÓN DE LOS CONTACTOS METÁLICOS .....                                  | 44        |
| 3.4.7. TRATAMIENTO TÉRMICO (THERMAL ANNEALING) .....                                | 47        |
| 3.4.8. CARACTERIZACIÓN DE LAS OSCs .....  | 48        |
| <b>IV. EXPOSICIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>                                | <b>51</b> |



|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS.....</b>  | <b>53</b> |
| 4.1.1. CÁLCULO DE $R_S$ Y $R_{SH}$ .....  | 53        |
| <b>4.2. EXPOSICIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>   | <b>58</b> |
| 4.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO                                       | 58        |
| 4.2.2. EFECTO DEL TIEMPO DE <i>SPIN COATING</i> .....   | 62        |
| 4.2.3. EFECTO DEL TIEMPO DE <i>SOLVENT ANNEALING</i> .....                                    | 66        |
| 4.2.4. EFECTO DE LA ADICIÓN DE DIYODOOCTANO A LA MEZCLA DE<br>PDPP3T/PC <sub>60</sub> BM..... | 71        |
| <b>4.3. CONCLUSIONES .....</b>  | <b>75</b> |
| <b>4.4. TRABAJO FUTURO .....</b>  | <b>77</b> |
| <b>V. ANEXO I. RESUMEN DE RESULTADOS Y CÁLCULO DE LA TASA DE<br/>    ÉXITO .....</b>          | <b>79</b> |
| <b>VI. GLOSARIO DE TÉRMINOS .....</b>   | <b>87</b> |
| <b>VII. LISTADO DE FIGURAS .....</b>  | <b>91</b> |
| <b>VIII. LISTADO DE TABLAS.....</b>   | <b>94</b> |
| <b>IX. BIBLIOGRAFÍA .....</b>   | <b>95</b> |



## RESUMEN

---

---

El presente Trabajo Final de Máster con título “Utilización de polímeros de bajo band-gap en células fotovoltaicas” ha sido realizado por la alumna del Máster Universitario en Energías Renovables, Rocío García Martínez, y codirigido por los Profesores del Departamento de Física Aplicada de la Escuela Superior de Ingeniería Industrial y miembros del Grupo de Investigación en Materiales Avanzados para la Producción y el Almacenamiento de Energía de la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT), Javier Padilla Martínez y José Abad López.

Las diferentes sesiones de laboratorios y tutorías se sucedieron entre noviembre de 2014 y junio de 2015; la redacción de la memoria, compilación y análisis de los resultados obtenidos se llevaron a cabo a lo largo de toda la investigación y finalizaron en julio de 2015.

Cabe destacar que la ejecución de este Máster y este Trabajo Final de Máster no habría sido posible sin la colaboración de la Fundación Iberdrola, que en 2014 otorgó una beca a la alumna Rocío García Martínez para su realización.

En esta investigación se ha estudiado el efecto de la temperatura del tratamiento térmico, de la duración del proceso de *spin coating* y del *solvent annealing* y de la adición de diiodooctano (DIO) sobre los parámetros característicos de células solares orgánicas (OSCs) fabricadas con un polímero de bajo gap energético: el PDPP3T. Para ello, se fabricaron OSCs de heterounión dispersa por *spin coating* y se caracterizaron sus propiedades tras someterlas a distintos tratamientos. Los resultados revelaron que la realización del tratamiento térmico después de la deposición de los contactos metálicos conlleva la disminución del PCE de las células. Bajos tiempos de *spin coating* mejoran la eficiencia de las OSCs, la cual se incrementa aún más tras 1 h de *solvent annealing*. La adición de DIO a la disolución de la capa activa resulta en un aumento de la fotocorriente generada y en un descenso importante del FF de las células. El máximo PCE (1,84 %) se consiguió para la siguiente combinación de parámetros: ningún tratamiento térmico; tiempo de *spin coating*, 20 s; duración del *solvent annealing*, 1 h; y concentración de DIO de la capa activa, 2,5 % v/v.



## ABSTRACT

---

---

In the present work we study the effect of the thermal annealing temperature, the spin coating and solvent annealing time and the addition of diiodooctane (DIO) to the active layer solution over the characteristic parameters of bulk heterojunction OSCs produced by spin coating with a low band-gap polymer: PDPP3T. The results revealed that the thermal annealing after contacts deposition reduces the PCE of the cells. Short spin coating times and 1 h of solvent annealing enhance the power conversion efficiency of the cells. The addition of DIO to the active layer solution results in higher short circuit photocurrent, but lower FF values. The maximum PCE value is 1,84 % and was obtained under the following experimental conditions: non thermal annealing; spin coating time, 20 s; solvent annealing duration, 1 h; and DIO concentration in active layer solution, 2,5 % v/v.



**I. INTRODUCCIÓN A LAS CÉLULAS**  
**SOLARES ORGÁNICAS**





## 1.1. INTRODUCCIÓN

El descubrimiento del efecto fotovoltaico se atribuye a Alexandre-Edmond Becquerel, quien observó la generación de fotocorriente en una disolución electroquímica en cuyo interior se encontraban sumergidos unos electrodos de platino recubiertos con bromuro o cloruro de plata (1839). En sentido estricto, Becquerel descubrió el efecto fotoelectroquímico, pues su célula estaba basada en un sistema líquido y no sólido.

Unas décadas más tarde, entre 1873 y 1876, Smith y Adams realizaron experimentos de fotoconductividad sobre un material inorgánico sólido: el selenio. El paso de la química inorgánica a la orgánica no se dio hasta 1906, momento en el que Pochettino observó fotoconductividad en el antraceno; efecto observado también por Volmer en 1913 <sup>1</sup>.

En la década de los cincuenta y sesenta, se puso de relevancia el papel de los materiales orgánicos como fotoreceptores en sistemas de imagen y pantallas. Estos generaron un gran interés científico y comercial que conllevó el fomento de su investigación en diversos ámbitos.

En 1954, los Laboratorios Bell desarrollaron la primera célula inorgánica solar de silicio (Si) con una eficiencia del 6% <sup>1</sup>. En la actualidad, el récord de eficiencia para este tipo de células ronda el 25%, tal y como indicó el *National Center For Photovoltaics* de los EE.UU. el pasado año 2014 <sup>2</sup>.

Hoy en día, la tecnología basada en el Si domina el mercado fotovoltaico. No obstante, nuevas tecnologías emergentes, como la de las células orgánicas o las híbridas orgánica-inorgánica, pueden convertirse en grandes competidoras de las células tradicionales. Su reducido espesor, su bajo peso, su flexibilidad, la posibilidad de ser semitransparentes y su bajo coste hacen de este tipo de células una interesante alternativa tanto para la generación de potencia a gran escala como para la generación de energía en viviendas a través de su integración en edificios y pequeños dispositivos. Entre sus inconvenientes se encuentran su baja estabilidad y eficiencia en la conversión de potencia, aspectos que son objeto de investigación de grupos científicos de todo el mundo.



## 1.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS OSCs

La mayoría de las células solares orgánicas (*Organic Solar Cells* en inglés, OSCs) tiene una estructura plana compuesta por una serie de capas o láminas apiladas (estructura de sándwich, ver Figura 1). La célula más básica consta de una capa activa situada entre dos electrodos (uno positivo y otro negativo). Esta está compuesta generalmente por un polímero semiconductor capaz de absorber la luz y generar una corriente eléctrica. En lo que a los electrodos se refiere, al menos uno de los dos debe ser transparente o semitransparente para permitir que la luz llegue a la capa activa. El electrodo transparente más usado en la fabricación de OSCs es el óxido de indio y estaño (*Indium-tin-oxide*, ITO); el otro electrodo suele ser, en la mayoría de los casos, aluminio (Al) <sup>1</sup>. Además, es habitual que entre los electrodos y la capa activa se introduzcan unas láminas intermedias compuestas por un material que facilite la conducción de los huecos y la de los electrones hacia el electrodo positivo y negativo, respectivamente. Por este motivo, sobre la capa de ITO suele encontrarse generalmente una fina lámina de poli (3,4-etilén-dioxi-tiofeno) poli(estireno sulfonato) o PEDOT:PSS cuyo papel es facilitar el transporte de los huecos hacia el electrodo positivo (ITO).

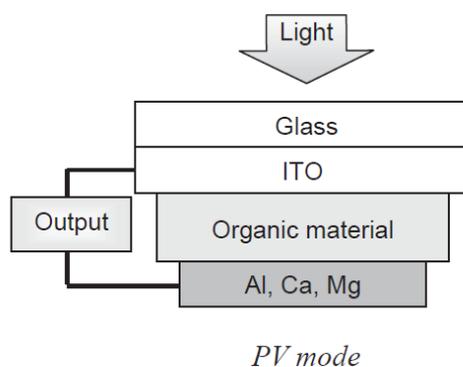
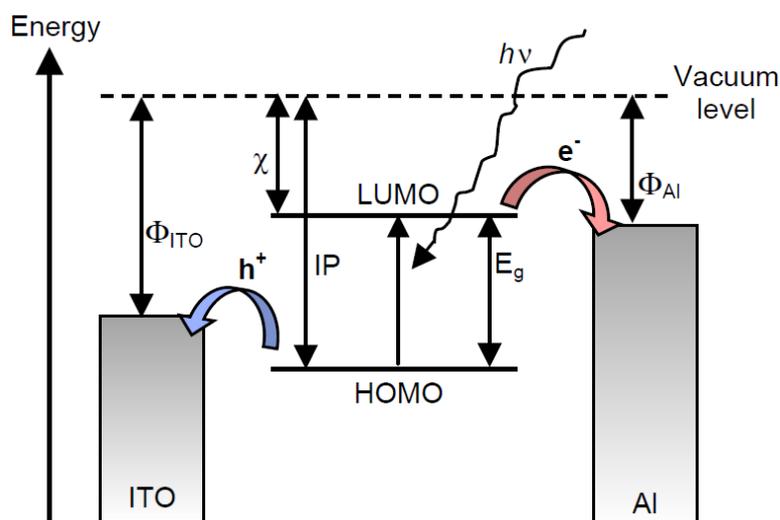


Figura 1.- Estructura y configuración de una OSC <sup>1</sup>.

En una OSC, la luz es absorbida y empleada en la excitación de un electrón que salta desde el orbital molecular lleno de mayor energía (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) hasta el orbital molecular vacío de mínima energía (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), separados por el gap de energía,  $E_G$  <sup>3</sup>, y deja un “hueco” en el HOMO. No obstante, debido a la atracción de Coulomb, el par electrón-hueco fotogenerado no se separa de inmediato, formando una cuasipartícula denominada excitón (ver Figura 2.).

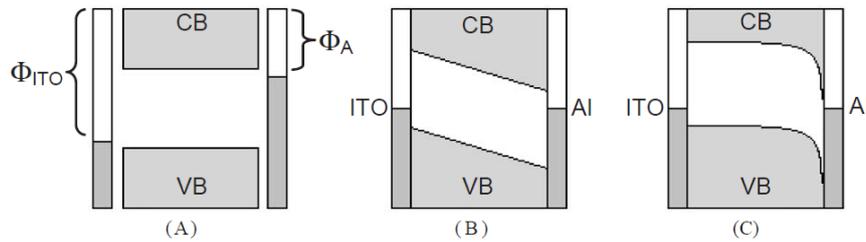


El siguiente paso en la producción de fotocorriente es la disociación del excitón. El electrón desligado debe alcanzar el electrodo con la función de trabajo más baja (ánodo, Al) y el hueco debe llegar al electrodo con la función de trabajo más alta (cátodo, ITO). Para lograr la disociación del excitón es necesaria la presencia de un campo eléctrico interno. En una OSC, este aparece gracias a la ionización asimétrica que se genera por la diferencia entre las funciones de trabajo/energía de los electrodos <sup>1</sup>.



**Figura 2.**-Niveles de energía y esquema del proceso de absorción solar. Cuando la radiación solar incide sobre la capa activa, un electrón promociona al LUMO y deja un hueco en el HOMO. Los electrones se recolectan en el electrodo de Al y los huecos en el electrodo de ITO.  $\Phi$  representa las funciones de trabajo de los electrodos;  $\chi$  es la afinidad electrónica; IP es el potencial de ionización y  $E_g$ , la energía del gap <sup>1</sup>.

En fase sólida, los orbitales HOMO y LUMO de dos moléculas adyacentes pueden interactuar y formar una banda de conducción (*conduction band*, CB) y una banda de valencia (*valence band*, VB) respectivamente. La forma de dichas bandas cambia cuando el material orgánico se pone en contacto con los electrodos tal y como se muestra en la Figura 3. Este cambio dependerá de la conductancia del polímeros y de si los electrodos están conectados o no. La zona donde la banda de conducción y la de valencia exhiben curvatura se denomina la región de recombinación, de transición, de carga espacial o *depletion width* en inglés <sup>1</sup>.

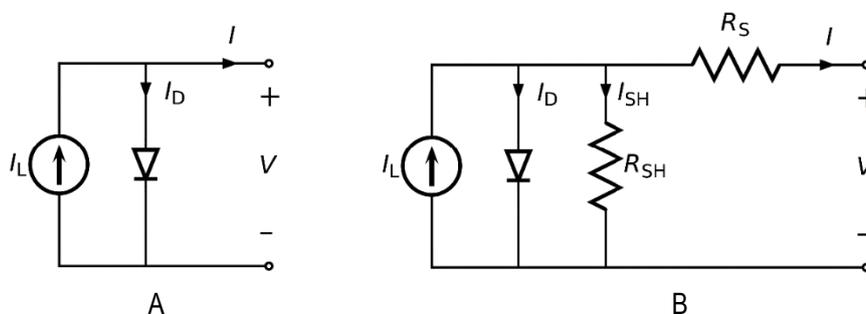


**Figura 3.-** En esta figura se representan la forma de los niveles de energía relativos de los electrodos y la CB y la VB en tres situaciones distintas: (A) La CB y la VB se muestran junto con la función de trabajo del electrodo de Al y de ITO sin conectar. (B y C) En este caso la OSC se monta y se cortocircuita, lo que da lugar al alineamiento de los potenciales de los electrodos. En B, el material polimérico es un aislante; en C, el polímero es un semiconductor tipo p (generalmente usado para formar uniones Schottky en el electrodo con mayor función de trabajo) <sup>1</sup>.

### 1.3. MODELADO DE UNA OSC Y PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS

El modelado de una célula fotovoltaica permite entender su funcionamiento a nivel macroscópico a través de una serie de parámetros que engloban distintos fenómenos físico-químicos.

Para modelar una célula solar fotovoltaica se emplea habitualmente lo que se denomina “circuito equivalente”. En la siguiente imagen se muestran los circuitos equivalentes para una célula solar fotovoltaica ideal (en la que no existen pérdidas energéticas) y una real. El circuito equivalente de la célula real incorpora dos resistencias ( $R_s$ , en serie, y  $R_{sh}$ , en paralelo) que permiten incluir en el modelo ideal las pérdidas energéticas observadas en la realidad por la circuitería, impurezas, pequeños cortocircuitos internos, fenómenos de recombinación de carga, etc.



**Figura 4.-** Circuitos equivalentes de una célula solar fotovoltaica ideal (A) y real (B).



A partir del análisis eléctrico de este circuito es posible extraer una expresión en la que se relacione la corriente que circula por la célula con el voltaje entre sus extremos (Ec.1.)

$$I(V) = I_{SC} - I_0 \cdot \left[ \exp \left( \frac{q \cdot (V + I \cdot R_s)}{\beta \cdot k_B \cdot T} \right) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad \text{Ec.1.}$$

donde:

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>I</b>              | Corriente que circula por la célula (A)                       |
| <b>I<sub>sc</sub></b> | Corriente de cortocircuito o fotocorriente (A)                |
| <b>I<sub>0</sub></b>  | Corriente de saturación, oscuridad, recombinación o túnel (A) |
| <b>q</b>              | Carga del electrón (1,602·10 <sup>-19</sup> C)                |
| <b>V</b>              | Voltaje entre los extremos de la célula (V)                   |
| <b>R<sub>s</sub></b>  | Resistencia en serie ( <i>series resistance</i> ) (Ω)         |
| <b>R<sub>sh</sub></b> | Resistencia en paralelo ( <i>shunt resistance</i> ) (Ω)       |
| <b>B</b>              | Coefficiente de idealidad                                     |
| <b>k<sub>B</sub></b>  | Constante de Boltzman (1,38·10 <sup>-23</sup> J/K)            |
| <b>T</b>              | Temperatura de trabajo de la célula (K)                       |

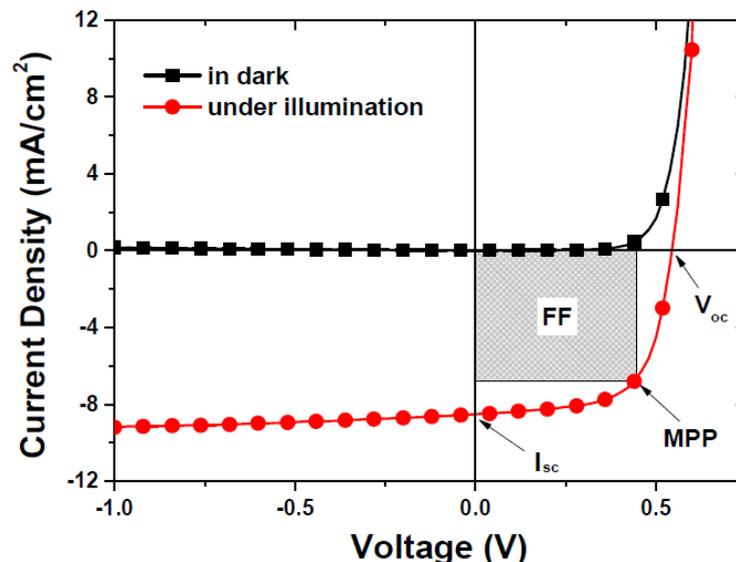
Los parámetros que caracterizan las OSCs, como cualquier otra célula solar, son los siguientes: la característica I-V de la célula; la corriente de cortocircuito, I<sub>sc</sub>; el voltaje en circuito abierto, V<sub>oc</sub>; el factor de llenado (*fill-factor*), FF; la eficiencia cuántica (*quantum efficiency*), QE; y la eficiencia de la conversión de potencia (*power conversion efficiency*), PCE.

En la siguiente figura (Figura 5) se muestra la característica I-V de una célula solar orgánica en ausencia de luz (izquierda) e iluminada (derecha). Como se puede apreciar, en condiciones de oscuridad la célula actúa como un diodo. Cuando la OSC se ilumina, su curva I-V se desplaza hacia abajo debido a la aparición de una fotocorriente generada o corriente de cortocircuito, I<sub>sc</sub> (la máxima corriente que puede circular a través de la OSC). La I<sub>sc</sub> ofrece información sobre el proceso de disociación del excitón y la eficiencia del transporte de la carga. Su magnitud depende de la potencia lumínica recibida; no obstante



para irradiancias en torno a  $1000 \text{ W/m}^2$  (AM1.5) el valor de la  $I_{sc}$  en OSCs varía entre  $0,20\text{-}80 \text{ mA/cm}^2$  <sup>1</sup>.

En esta misma gráfica también aparece el parámetro  $V_{oc}$  (voltaje en circuito abierto), que representa la máxima diferencia de voltaje que puede existir entre los dos electrodos de la célula. Su valor habitual está comprendido entre  $0,5\text{-}1,5 \text{ V}$  (superior al obtenido en células inorgánicas) <sup>1</sup>.



**Figura 5.**-Característica I-V de una OSC en oscuridad (izquierda) y bajo iluminación (derecha) <sup>4</sup>.

La potencia máxima que la célula podrá generar en un determinado punto de trabajo será igual al producto de  $I_{m\acute{a}x.}$  y  $V_{m\acute{a}x.}$ , tal y como se puede apreciar en la Figura 5. La relación entre esta potencia y el producto de  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  es lo que se denomina “factor de llenado” o *fill-factor* en inglés (FF) <sup>1</sup>.

$$FF(\%) = \frac{I_{mpp} \cdot V_{mpp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Ec.2.}$$

Los valores típicos de FF en OSCs están comprendidos entre el 50-70 % <sup>5</sup>. El factor de llenado de una OSC está directamente relacionado con la eficiencia del proceso de recuperación de carga después de la formación de excitón en el interior de la célula. Esta eficiencia depende de tres factores: la movilidad de los portadores de carga, el campo eléctrico interno (encargado de arrastrar a los portadores hasta los electrodos) y la rapidez con la que tenga lugar el proceso de recombinación de portadores. Recientes estudios como el realizado por B. Ray y M. Ashraful Alam para la revista *IEEE Journal of*



*Photovoltaics* revelan que es posible alcanzar factores de llenado del 80% minimizando la recombinación de carga interfacial a través de una mejora de la movilidad de los portadores en los semiconductores orgánicos <sup>5</sup>.

Otro de los parámetros que definen el comportamiento de una OSC es la eficiencia cuántica (QE), que representa el número de electrones generados por cada fotón absorbido. Este puede complementarse con el parámetro de eficiencia cuántica externa (EQE), que indica cuántos electrones “útiles” es posible extraer de la célula por cada fotón incidente. Ambas magnitudes dependen de la longitud de onda de la luz ( $\lambda$ ) y normalmente se indican como una función de la misma, lo que permite estudiar las zonas del espectro donde se produce la máxima fotogeneración de corriente. Dependiendo del valor de  $\lambda$ , el valor típico de la QE de una OSC puede variar entre el 1-9% <sup>1</sup>.

En último lugar se encuentra la eficiencia en la conversión de potencia (PCE), que es la relación entre la potencia eléctrica generada ( $I_{mpp} \cdot V_{mpp}$ ) y el producto de la irradiancia incidente (G) por el área de la célula (A) (Ec. 3). Este parámetro depende de la curva característica I-V de la célula, su corriente de cortocircuito, su voltaje en circuito abierto y su factor de llenado <sup>6</sup>. Hasta el momento, el valor máximo de PCE alcanzado por una OSC de unión simple es de un 11,1 %, según reportó el *National Center For Photovoltaics* de los EE.UU. el pasado año 2014 <sup>2</sup>.

$$PCE(\%) = \frac{I_{mpp} \cdot V_{mpp}}{G \cdot A} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{G \cdot A} \quad \text{Ec.3.}$$

## 1.4. CONFIGURACIONES DE LAS OSCs

Las OSC pueden clasificarse atendiendo a dos criterios <sup>7</sup>:

1. Según los materiales que las constituyan:
  - Pequeña molécula.
  - Polímeros conductores.
  - Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos.
2. Según su configuración:
  - Unión p/n simple (bilaminar, heterounión dispersa).
  - Células tándem.



### 1.4.1. CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS DE HETEROUNIÓN DISPERSA

Las OSCs multicapa poseen, al igual que las OSCs de unión simple monocapa, una estructura laminada compuesta por dos electrodos y una o varias capas de distintos materiales orgánicos (~100 nm de grosor). La unión de estos materiales se denomina heterounión y puede ser dispersa o no (ver Figura 6). Además, es habitual que entre los electrodos y la capa activa se introduzcan también capas intermedias, transportadoras selectivas de electrones o huecos, para mejorar la extracción de carga. No obstante, estas láminas no son imprescindibles para el funcionamiento de la célula.

El concepto de **heterounión** surgió con el objetivo de solucionar uno de los problemas más importantes de las OSCs de unión simple monocapa o bicapa. En estas últimas, el campo eléctrico –producido por las diferencias entre las funciones de trabajo de los electrodos y la diferencia entre los niveles de energía de las intercargas p-n de la capa activa- es insuficiente para ionizar de forma inmediata los excitones formados y generar cargas separadas que den lugar a una fotocorriente.

Para mejorar el proceso de disociación del excitón se decidió formar la capa activa de la OSC a partir de la mezcla de dos materiales con diferentes afinidades eléctricas y distintos potenciales de ionización. Así, el electrón sería atraído por el material con mayor afinidad eléctrica y el hueco, con el de menor potencial de ionización, facilitando la separación de ambas especies <sup>1</sup>.

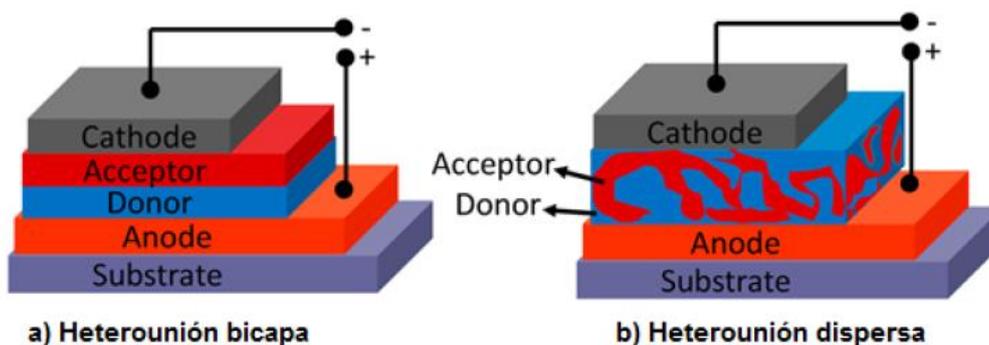


Figura 6.-Esquema de una OSC con heterounión bicapa y heterounión dispersa <sup>8</sup>.

Supóngase el caso de una OSC fabricada a partir de la heterounión de dos polímeros semiconductores con propiedades eléctricas distintas. La iluminación del polímero donador provocará la excitación de un electrón que consecuentemente saltará desde el HOMO



hacia el LUMO y dejará tras de sí un hueco. El par electrón-hueco (excitón) tendrá la opción de recombinarse o disociarse. No obstante, si la diferencia de energía del LUMO del polímero aceptor y la del LUMO donador es mayor que la atracción de Coulomb entre el electrón y el hueco, el excitón podrá disociarse, el electrón se separará del hueco e irá hacia el LUMO del polímero aceptor (ver Figura 7) y el hueco pasará al HOMO del donador. Como se ha comentado, con este tipo de unión se consigue mejorar el proceso de disociación del excitón, el cual es mucho más eficiente en la interfase de los polímeros donador-aceptor que en la interfase capa activa-electrodo <sup>1</sup>.

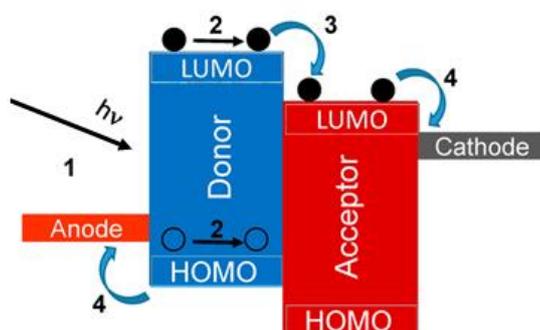


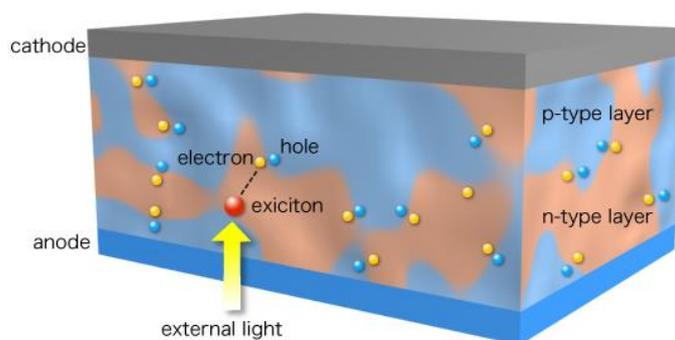
Figura 7.- Esquema de funcionamiento de una OSC con heterounión <sup>8</sup>.

Para evitar que el complejo electrón-hueco recombine, este se ha de formar en las inmediaciones de la interfase, lo que limita excesivamente el espesor de las capas activas encargadas de absorber la luz (~10 nm, aproximadamente la longitud de difusión del excitón). Además, para absorber la mayor parte de la luz recibida, el espesor de la película de semiconductor orgánico ha de ser al menos de 100 nm. Grandes espesores mejorarán el proceso de absorción de la luz pero solo una pequeña fracción de los excitones podrá alcanzar la interfase de la heterounión y disociarse. Este problema se puede solventar si el polímero semiconductor aceptor y el donador se unen íntimamente y forman dos redes de percolación a través de lo que se denomina **heterounión dispersa** o **bulk heterojunction** (ver Figura 8) <sup>1</sup>. En la actualidad, la eficiencia en la conversión de la potencia que puede obtenerse con OSCs de heterounión dispersa solo puede ser superada por las células tándem o las *perovskitas*. Por este motivo, esta arquitectura es una de las más utilizadas.

Los materiales semiconductores aceptores más empleados en la fabricación de OSCs son el fullereno (C60) y sus derivados (como, por ejemplo, éster metílico del ácido fenil-C61-butírico o *phenyl-C61-butyrac acid methyl ester*, PCBM). Por el contrario, entre los polímeros donadores más estudiados se encuentran el poli(3-hexiltiofeno) o P3HT, el



poli(1,6-heptadieno), el poli(3-octiltiofeno) o P3OT, la polianilina, el poliacetileno y el poli-p-fenilenovinileno o PPV <sup>1</sup>.



**Figura 8.**-Esquema de una OSC con heterounión dispersa. Fuente: Chihaya Adachi & Hajime Nakanotani Lab. [www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/lab/](http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/lab/).

Uno de los problemas inherentes a este tipo de uniones es la miscibilidad de materiales que se encuentran en estado sólido. En la mayoría de los casos, el propio proceso de fabricación de la célula no permite que se alcance el equilibrio entre los materiales. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, cuando se fabrican OSCs mediante la técnica *spin coating* y la evaporación del solvente que contiene a los dos polímeros es rápida <sup>1</sup>.

## 1.4.2. CÉLULAS TÁNDEM

Desde que se fabricó la primera célula solar orgánica, muchos han sido los avances que se han realizado con el objetivo de mejorar la eficiencia de la conversión de potencia. Entre ellos pueden citarse la generación múltiple de excitones, el empleo de nanomateriales como las *perovskitas* o nuevas arquitecturas como la *tándem* <sup>4</sup>.

El concepto de célula *tándem*, en la que dos o más células solares con ventanas de absorción complementarias se encuentran superpuestas y conectadas (en serie o en paralelo), es uno de los avances más prometedores para solucionar uno de los problemas más relevantes de las OSCs: la pérdida de fotocorriente o corriente de cortocircuito,  $I_{sc}$ , debido a una baja absorción de fotones.

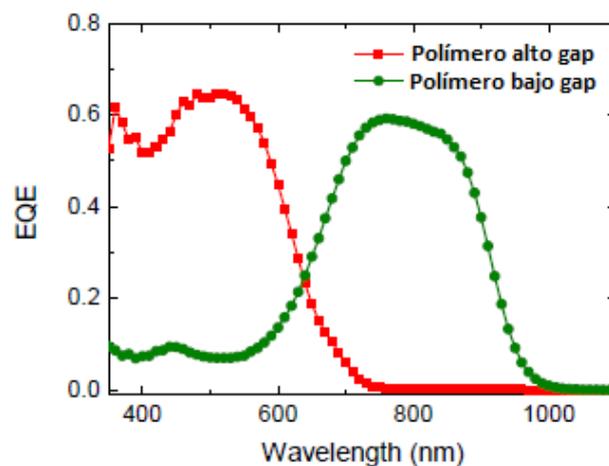
Cada día en la Tierra incide radiación procedente del Sol con una gran variedad de longitudes de onda y energía. Cuanto mayor sea la longitud de onda de una radiación, menor será su energía. Uno de los objetivos que busca la arquitectura *tándem* en OSCs



es combinar materiales orgánicos semiconductores con distintos espectros de absorción para conseguir capturar la máxima cantidad de energía incidente.

Imagínese que se dispone de un polímero con un alto gap de energía (*wide band gap*). Para poder excitar un electrón será necesario que la radiación que incida sobre este material posea una energía ligeramente superior a la del gap del polímero. Por tanto, este sólo generará fotocorriente en presencia de radiaciones de baja longitud de onda (espectro ultravioleta solar). En el lado opuesto se encontraría un polímero con bajo gap de energía (*low band gap*). En este caso, la radiación incidente no ha de ser altamente energética, pues en este tipo de materiales la energía que es necesaria para excitar un electrón es muy baja. Por este motivo, los polímeros de bajo gap energético son ideales para trabajar en el espectro infrarrojo solar. La combinación de dos células compuestas por diferentes polímeros, uno de alto y otro de bajo band gap, da lugar a una célula *tándem* que permite absorber fotones en un espectro mucho más amplio que el correspondiente a una única célula (ver Figura 9). Este avance, pese a su complicada ejecución, conlleva en todos los casos una mejora de la eficiencia en el proceso de conversión de la energía solar en eléctrica.

La fabricación de una célula *tándem* se ha de iniciar siempre a partir de la preparación y del estudio individual de las sub-células que la compondrán. En este Trabajo Final de Máster se abordará el estudio de la sub-célula con menor band-gap que formará parte de la estructura *tándem* final.



**Figura 9.**-Diagrama de absorción para una OSC *tándem* compuesta por dos sub-células con dos polímeros de diferente gap energético <sup>9</sup>.



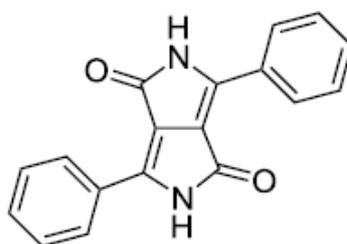
## 1.5. POLÍMEROS DE BAJO BAND-GAP: EL PDPP3T

En los últimos años se han realizado grandes progresos en la mejora del PCE de células solares orgánicas gracias al diseño de nuevos polímeros conjugados. Una de las formas de incrementar el valor de la eficiencia energética de las OSCs es utilizando materiales con un band-gap óptico reducido <sup>10</sup>.

Los polímeros de bajo gap energético más utilizados se pueden clasificar de diferentes formas. Una de las más comunes es atendiendo a la naturaleza de la unidad aceptora de la cadena conjugada. Así, se distinguen las siguientes familias: derivados del benzotiadiazol (BT), del tienopirrolidona (TPD), del tienotiofeno (TT) y del diketopirrolopirrol (DPP) <sup>10</sup>.

Una estrategia utilizada en el diseño de nuevos polímeros para aplicaciones electrónicas es emplear cromóforos cuyas características químicas, como por ejemplo, la disposición de cadenas poliméricas conjugadas con enlaces  $\pi$  en su estructura, les permite absorber y emitir en el espectro visible y cercano al infrarrojo <sup>11</sup>.

En las últimas tres décadas, una serie de colorantes orgánicos han sido desarrollados con el nombre de “pigmentos de alto rendimiento” (*high-performance pigments* en inglés) para aplicaciones electrónicas específicas. Entre estos pigmentos destacan los derivados del 2,5-diketopirrolo-[3,4-c]pirrol (*2,5-diketopyrrolo-[3,4-c]pyrrole*, DPP) que se comercializaron por primera vez en los años 80 <sup>12</sup>(ver Figura 10).



**Figura 10.-** Estructura molecular del 3,6-difenil-2,5-diketopirrolo-[3,4-c]pirrol (DPP) <sup>12</sup>.

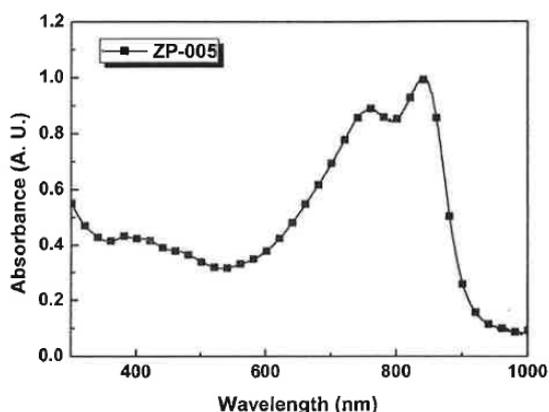
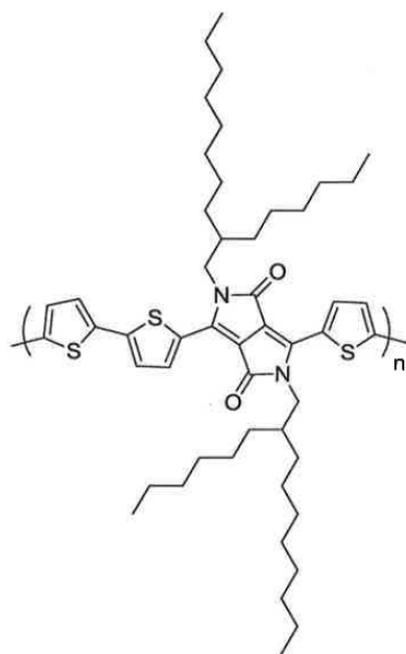
Los polímeros basados en el DPP se han convertido en materiales de gran potencial para la fabricación de dispositivos opto-electrónicos, particularmente de transistores y células solares fotovoltaicas <sup>13</sup>.



En 2009, la revista JACS publicó un artículo (*Poly (diketopyrrolopyrrole-terthiophene) for Ambipolar Logic and Photovoltaics*)<sup>13</sup> donde se describía y estudiaba un nuevo derivado del DPP: el poli [{2,5-bis-(2-hexildecil)-2,3,5,6-tetrahidro-3,6-dioxopirroló[3,4-c]pirrol-1,4diil]-alt-[[2,2':5',2''-tertiofeno]-5,5''-diil}] o **PDPP3T**.

El PDPP3T ((C<sub>50</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>n</sub>), cuya estructura molecular se muestra en la Figura 11, está constituido por una cadena compuesta por monómeros de DPP separados entre sí por grupos tertiofeno no sustituidos. El grupo tertiofeno provoca que la estructura global sea más plana, lo que mejora la movilidad de la carga y el empaquetamiento del polímero. Si a los monómeros del DPP se le incluyen ramificaciones o cadenas laterales del tipo 2-hexildecil (HD), se consigue compensar la pérdida de solubilidad producida por la facilidad de empaquetamiento del polímero. Esto permite obtener un polímero con un elevado peso molecular, lo cual es crucial para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos<sup>13</sup>.

El PDPP3T combina una movilidad equilibrada de huecos y electrones con una absorción óptica extensa, cuyo máximo se encuentra en la región del espectro infrarrojo solar (IR)<sup>13</sup> (ver Figura 11).



HOMO = -5.17 eV

LUMO = -3.61 eV

**Figura 11.-** Estructura molecular, espectro de absorción y niveles de energía del HOMO y del LUMO del PDPP3T sólido. Fuente: Solarmer Energy Inc. [www.solarmer.com](http://www.solarmer.com).



Su gap de energía es de 1,36 eV en o-diclorobenceno (o-DCB) y 1,30 eV en estado sólido. Por este motivo, el PDPP3T ha sido clasificado como un polímero de bajo gap energético <sup>13</sup>.

Como se ha expuesto en la Figura 10, su HOMO y su LUMO tienen una energía referida al nivel de vacío de -5,17 y -3,61 eV respectivamente.

El PDPP3T puede sintetizarse mediante la reacción de polimerización de Suzuki a partir de un monómero de dibromo-DPP y del 2,5-tiofeno-bis(éster bórico) (ver Figura 12) y usando Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> como catalizador <sup>13</sup>.

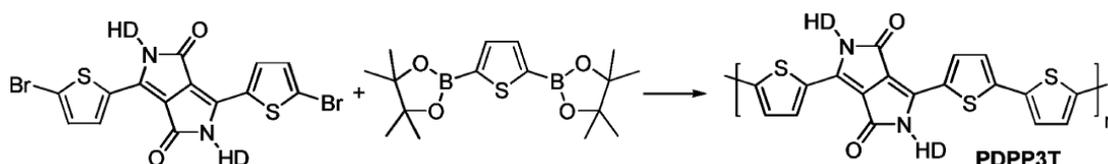


Figura 12.- Polimerización Suzuki para la síntesis de PDPP3T <sup>13</sup>.

Por sus propiedades innovadoras y su gran potencial, el PDPP3T fue el polímero elegido para la fabricación de las OSCs de bajo band-gap objeto de este Trabajo Final de Máster. Este fue adquirido de la empresa Solarmer Energy Inc.

### 1.5.1. ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE OSCs FABRICADAS CON PDPP3T

Desde 2009 hasta la actualidad han sido varios los estudios que se han realizado con el objetivo de optimizar y mejorar el PCE de OSCs fabricadas con PDPP3T como polímero donador <sup>13 14 15 16 17 18</sup>.

A continuación, se resumen algunos de los más relevantes para este trabajo en función del parámetro o relación estudiada.

**Tabla 1.-** Resumen de los estudios realizados sobre OSCs fabricadas con PDPP3T hasta la fecha.

| PARÁMETRO                                       | ARTÍCULO   | AUTOR/ES                               | OBJETIVO  | RESULTADOS   | COMENTARIOS   |
|---|--|--|---|--|---|
| <b>Relación másica PDPP3T/PC<sub>61</sub>BM</b> | Bulk heterojunctions push the photoresponse of perovskite solar cells to 970 nm (2015) <sup>14</sup> | C. Zuo y L. Ding                       | Hallar la relación másica de PDPP3T/PC <sub>61</sub> BM que maximice el valor del PCE de células solares orgánicas fabricadas mediante <i>spin coating</i> con y sin perovskitas.                               | <ul style="list-style-type: none"><li>El valor del PCE, del V<sub>OC</sub> y del FF aumenta al hacerlo la proporción del polímero aceptor (derivado del fullereno) en la capa activa.</li><li>La adición del polímero PDPP3T favorece la apertura de la ventana de absorción de la célula en detrimento del PCE y del FF.</li></ul>  | <p>Destacar la importancia de la miscibilidad de los polímeros donador y aceptor sobre la morfología de la capa activa y sobre el PCE.</p> <p>Las células contenían un porcentaje volumétrico de diiodooctano (DIO) del 4%.</p> |
| <b>Tipo de PCBM</b>                             | Poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene) for ambipolar logic and photovoltaics (2009) <sup>13</sup> . | Johan C. Bijleveld y Arjan P. Zoombelt | Estudiar el efecto de la relación PDPP3T/ PC <sub>61</sub> BM y analizar las diferencias en los parámetros característicos de las OSCs debidos a la sustitución del PC <sub>61</sub> BM por PC <sub>71</sub> BM | <ul style="list-style-type: none"><li>Para poder reemplazar el PC<sub>61</sub>BM por el PC<sub>71</sub>BM fue necesario aumentar la cantidad de DIO utilizada de 25 a 100 mg/mL, ya que el PC<sub>71</sub>BM era menos soluble en cloroformo que el PC<sub>61</sub>BM.</li><li>Las células obtenidas con una relación másica de PDPP3T/ PC<sub>71</sub>BM de 1:2 obtuvieron un PCE de 4,7%, superior al 3,8% obtenido con PC<sub>61</sub>BM.</li></ul> | -   |



Tabla 1.- Resumen de los estudios realizados sobre OSCs fabricadas con PDPP3T hasta la fecha (continuación).

| PARÁMETRO                                      | ARTÍCULO  | AUTOR/ES                          | OBJETIVO   | RESULTADOS  | COMENTARIOS  |
|--|---|-----------------------------------|--|---|--|
| Temperatura de la disolución de PDPP3T y PCBM. | Enhanced Performance of PDPP3T / PC 60 BM Solar Cells Using High Boiling Solvent and UV – Ozone Treatment. (2013) <sup>18</sup> .                                     | P. Adhikary y S. Venkatesan       | Estudiar el efecto de la temperatura de la disolución de PDPP3T/PCBM sobre la eficiencia de células solares orgánicas. | Un aumento de la temperatura de una disolución de PDPP3T en clorobenceno se traduce en un incremento de la solubilidad del polímero hasta en 10 mg/mL.                                | Destacar la importancia de la temperatura sobre la solubilidad de los polímeros, su miscibilidad, la morfología de la capa activa y el PCE.  |
|  | Optimization of charge carrier transport balance for performance improvement of PDPP3T-based polymer solar cells prepared using a hot solution (2015) <sup>17</sup> . | J.Wang, F. Zhang, M. Zhang et.al. |  | El valor del PCE de las OSCs preparadas con una disolución de capa activa caliente (PCE= 6,22%) es mayor al de las preparadas con una disolución a temperatura ambiente (PCE= 5,54%). | Un aumento de la temperatura de la disolución de PDPP3T/ PCBM mejora en la dispersión de los polímeros en la capa activa. Así, ambos polímeros pueden formar una red continua enlazada lo que supone una mejora del transporte de la carga y de la disociación de los excitones. |



Tabla 1.- Resumen de los estudios realizados sobre OSCs fabricadas con PDPP3T hasta la fecha (continuación).

| PARÁMETRO       | ARTÍCULO  | AUTOR/ES      | OBJETIVO  | RESULTADOS   | COMENTARIOS  |
|-----------------|---|---------------|---|--|--|
| Uso de aditivos | Interplay of nanoscale domain purity and size on charge transport and recombination dynamics in polymer solar cells (2014) <sup>15 16</sup> . | S. Venkatesan | Estudiar el efecto de distintos reactivos químicos (1-cloronaftaleno (CN), 1,8-diyodooctano (DIO) y 1,8-octanoditiol (ODT) ) en la nanomorfología y el transporte de la carga de OSCs con una capa activa formada por una mezcla de PDPP3T y PC <sub>61</sub> BM. | <ul style="list-style-type: none"><li>La adición de CN y DIO mejora la pureza de los dominios formados por cada polímero lo que resulta en un aumento de la densidad de corriente de cortocircuito (<math>J_{sc}</math>).</li><li>Las películas activas preparadas con ODT mostraron unos dominios más pequeños pero más conectados en comparación con las fabricadas con CN y DIO. Esta distribución fue la causante del descenso del valor del FF y del <math>V_{oc}</math>.</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>OSCs con configuración invertida.</li><li>Análisis de las capas activas mediante microscopía electrónica de transmisión de energías filtradas (<i>Energy Filtered Transmission Electron Microscopy</i>, EFTEM)</li><li>Para conseguir un elevado PCE es conveniente reducir la recombinación bimolecular y el tiempo de transporte y recolección de la carga. Para ello se ha de obtener una morfología ideal compuesta por dominios de elevada pureza, tamaño (del orden de las longitudes de difusión de los excitones) y distribución</li></ul> |





**II. OBJETIVOS DEL TRABAJO FINAL DE**  
**MÁSTER**





## 2.1. OBJETIVOS

Los objetivos principales de este Trabajo Final de Máster han sido los siguientes:

1. **Fabricar células solares orgánicas (OSCs) con un polímero de bajo gap energético.**
2. **Optimizar los distintos parámetros que influyen en el proceso de fabricación de las OSCs para conseguir la máxima eficiencia en la conversión de potencia (PCE):**
  - 2.1. Temperatura del *thermal annealing*.
  - 2.2. Tiempo de *spin coating* o *spinning time*.
  - 2.3. Duración del *solvent annealing*.
  - 2.4. Adición de diiodooctano a la disolución de capa activa.
3. **Estudiar el proceso de degradación de las OSCs.**

Debido a ciertas complicaciones que surgieron a lo largo de la investigación, el tiempo requerido para la consecución de los primeros dos objetivos fue superior al estimado al inicio de esta. Por este motivo, no se pudieron realizar los estudios de degradación de las células solares fabricadas y, por lo tanto, no fue posible alcanzar dicha meta (objetivo 3).

A los dos primeros objetivos se unió el reto de fabricar y caracterizar todos los dispositivos en ausencia de una atmósfera controlada o una cámara de guantes. A la hora de analizar los resultados obtenidos es conveniente recordar este dato, pues el oxígeno, la humedad, la salinidad y la temperatura de la atmósfera de Cartagena podrían acelerar la degradación de las OSCs fabricadas. La elección de esta forma de proceder se basó en la idea de realizar en un futuro un escalado industrial del proceso, cuyos costes sólo se verían reducidos si este tuviese lugar en una atmósfera corriente. Por ello, la realización de este trabajo experimental en estas condiciones representa un reto y una novedad a nivel científico.



## **2.2. TAREAS REALIZADAS PARA ALCANZAR LOS OBJETIVOS PROPUESTOS**

La primera tarea consistió en realizar una revisión bibliográfica sobre células solares orgánicas con polímeros de bajo band gap. Gracias al estudio del arte elaborado, fue posible establecer la línea de investigación y los valores de partida para el tiempo de *spin coating*, la concentración de DIO y la temperatura del *thermal annealing*.

Una vez finalizada la revisión, se procedió a la fabricación de las células orgánicas solares con el polímero de bajo band-gap (PDPP3T) (objetivo 1) mediante la técnica *spin coating*.

La elección de este método se fundamentó sobre los siguientes aspectos:

1. La experiencia previa que el Grupo de Investigación en Materiales Avanzados para la Producción y el Almacenamiento de Energía posee en la fabricación de OSCs mediante *spin-coating*.
2. La bibliografía existente sobre la producción de OSCs con PDPP3T y esta técnica <sup>18 19 20 21 22</sup>.

El *spin-coating* es un método de laboratorio que permite crear películas de materiales orgánicos semiconductores de elevada calidad sobre sustratos sólidos.

En esta técnica, una o varias gotas de la disolución orgánica se depositan en el centro de la superficie de un sólido que está adherido a una plataforma mediante vacío (ver Figura 13). Una vez se pone en marcha el equipo, la plataforma comienza a girar a gran velocidad (hasta 10000 rpm) y da lugar a la generación de una fuerza centrífuga que distribuye el fluido por la superficie. El espesor de la película formada depende no sólo de la naturaleza del fluido en términos de viscosidad, velocidad de secado, concentración del polímero orgánico y tensión superficial, sino también de los parámetros del proceso como la velocidad de giro, la aceleración y el tiempo de giro <sup>23</sup>.

El *spin-coating* permite obtener películas muy homogéneas y planas que dan lugar a OSCs con PCEs superiores al 6%. Por desgracia, su escalado industrial es complicado pues cada sustrato ha de ser sometido al proceso de forma individual lo que eleva sus



costes y, además, gran parte de las disoluciones aplicadas se pierden durante el proceso, lo que supone grandes pérdidas de reactivos <sup>23</sup>.

Los pasos seguidos para la fabricación de las OSCs mediante *spin coating* se detallan en la tercera sección de esta memoria (Procedimiento Experimental).



**Figura 13.-** Imagen de un sustrato con disolución de capa activa sobre su superficie y depositado en el equipo de *spin-coating*.

Para alcanzar el objetivo 2 de este trabajo (optimización de distintos parámetros que influyen en el proceso de fabricación de las OSCs) se fabricaron distintas células con diferentes valores de tiempo de *spin coating* y concentraciones de DIO y se sometieron a dos tratamientos distintos: uno térmico (*thermal annealing*) y otro en atmósfera del disolvente (*solvent annealing*).

Según la bibliografía consultada <sup>24 25 26 27</sup> ambos tratamientos provocan un incremento del PCE de las células al mejorar la morfología de la capa activa, lo que repercute positivamente sobre los procesos de recombinación de carga (la cual se ve reducida), su transporte (que se ve favorecido) y la disociación de los excitones formados.

A continuación, se procedió a la caracterización de las células con un simulador solar, un electrómetro y una fuente de voltaje programable. Para ello, se establecieron distintas diferencias de potencial entre los electrodos de cada célula iluminada y se registraron los valores de la corriente que circulaba por ella. A partir de estos datos se calcularon los parámetros característicos de las OSCs (PCE y FF) tal y como se ha expuesto en la



introducción de esta memoria. Finalmente, se compilaron todos los datos y se expusieron y analizaron en una memoria escrita.

La investigación completa se dividió en distintas fases compuestas por cada una de las tareas citadas anteriormente. En la Figura 14. se muestra el cronograma de actuación y de ejecución de todas las fases previsto al inicio de la investigación (azul) y el real (verde).

Como se puede observar en esta figura, durante los meses de enero y abril no se fabricaron células. Esto se debió a la reducida disponibilidad de la alumna durante el periodo de exámenes y a una falta de sustratos de vidrio/ITO, respectivamente.

A pesar de los inconvenientes, fue posible fabricar más de 325 células fotovoltaicas para lo que fueron necesarias aproximadamente 150 h de sesiones prácticas en el laboratorio.

| CRONOGRAMA DE ACTUACIÓN   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
|---|----------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| FASES   | 2014           |     | 2015 |     |     |     |     |     |     |
|   | NOV            | DIC | ENE  | FEB | MAR | ABR | MAY | JUN | JUL |
| FASE 1.- Revisión bibliográfica y estado del arte   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
|   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
| FASE 2.- Fabricación de células solares orgánicas (OSC) con un polímero de bajo gap energético. |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
|   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
| FASE 3.- Caracterización de las OSCs.   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
|   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
| FASE 4.- Reingeniería y optimización de parámetros del proceso de fabricación.                  |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
|   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
| FASE 5.- Estudio de la degradación de las OSC.  |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
|   | No se realizó. |     |      |     |     |     |     |     |     |
| FASE 6.- Redacción de la memoria.   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
|   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
| FASE 7.- Defensa del Trabajo Fin de Máster  |                |     |      |     |     |     |     |     |     |
|   |                |     |      |     |     |     |     |     |     |

Figura 14.- Cronograma de actuación y ejecución propuesto (azul) y real (verde).



### **III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**





### **3.1. INTRODUCCIÓN**

El procedimiento experimental es uno de los puntos más importantes de una investigación. Este ha de estar constituido por una serie de etapas claras en las que cualquier factor o parámetro debe ser correctamente identificado y descrito. Un fallo en el procedimiento experimental invalidará la comparación de los resultados de un experimento con respecto a otro; de ahí, su relevancia a lo largo de la investigación.

El estudio y la optimización de las variables que influyen sobre el proceso de fabricación de OSCs se basaron en una modificación progresiva y organizada de sus valores. Así, para poder establecer el efecto de un parámetro sobre el PCE y el FF de una OSC, se modificó su valor manteniendo el resto de variables intactas. Es de gran relevancia que la metodología de trabajo sea así y que no se modifique más de un parámetro a la vez; de lo contrario sería imposible esclarecer si el efecto observado se debe a la variación de uno o de otro.

Con todo, en esta sección se exponen los siguientes aspectos:

1. Descripción de los instrumentos y equipos utilizados para la fabricación y caracterización de las OSCs.
2. Enumeración de los reactivos.
3. Exposición detallada de cada una de las etapas que componen el procedimiento experimental seguido para la fabricación y la caracterización de las OSCs.

### **3.2. INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS**

Uno de los materiales más importantes en la fabricación de OSCs es el sustrato de vidrio/ITO. En este caso se empleó un sustrato de vidrio recubierto por una de sus caras con ITO ( $< 7 \text{ ohms/sq}$ ) y cuyas dimensiones fueron: 20 x 20 x 0,7 mm (PGO- CEC007P). Sobre cada uno de estos sustratos fue posible fabricar 4 células fotovoltaicas tal y como se comentará en los siguientes apartados.

El resto de instrumentación y equipos utilizados en la investigación se resumen en la siguiente tabla.



**Tabla 2.-** Instrumentación y equipos utilizados en la fabricación y caracterización de las OSCs.

| EQUIPO/INSTRUMENTO  | ETAPA DE UTILIZACIÓN  | IMAGEN  |
|---|---|---|
| <b>Balanza analítica<br/>SARTORIUS CP124 S</b>                  | Etapa 1. Preparación de la disolución de capa activa PDPP3T/PC <sub>60</sub> BM |     |
| <b>Placa calefactora/agitador magnético<br/>IKA® C-MAG HS 7</b> | Etapa 1. Preparación de la disolución de capa activa PDPP3T/PC <sub>60</sub> BM |    |
| <b>Micropipeta automática<br/>LABMATESOFT</b>                   | Etapa 1. Preparación de la disolución de capa activa PDPP3T/PC <sub>60</sub> BM |  |

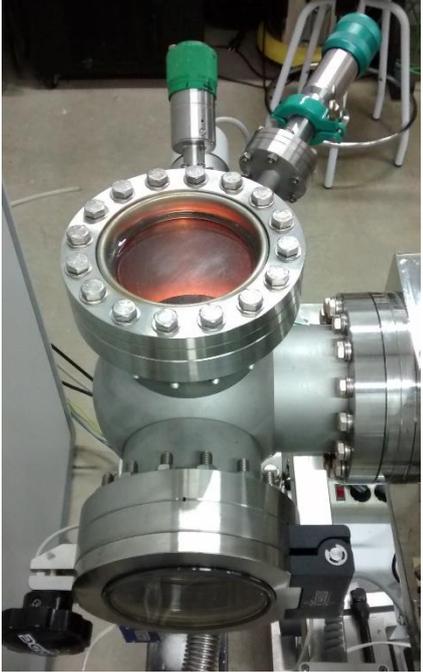


**Tabla 2.-** Instrumentación y equipos utilizados en la fabricación y caracterización de las OSCs (continuación).

| EQUIPO/INSTRUMENTO   | ETAPA DE UTILIZACIÓN   | IMAGEN  |
|--|--|---|
| <b>Pinzas de acero</b>   | Todas las etapas   |    |
| <b>Baño de ultrasonidos<br/>BANDELIN SONOREX</b>                                 | Etapa 2. Limpieza de los sustratos de vidrio/ITO   |    |
| <b>Spin Coating<br/>SCS G3P8 SPIN COAT<br/>Cookson Electronics<br/>EQUIPMENT</b> | Etapa 3. Deposición de PEDOT:PSS<br>Etapa 4. Deposición de la disolución de capa activa PDPP3T/PC <sub>60</sub> BM |   |
| <b>Bastoncillos de algodón</b>   | Etapa 3. Deposición de PEDOT:PSS<br>Etapa 4. Deposición de la disolución de capa activa PDPP3T/PC <sub>60</sub> BM |  |



**Tabla 2.-** Instrumentación y equipos utilizados en la fabricación y caracterización de las OSCs (continuación).

| EQUIPO/INSTRUMENTO   | ETAPA DE UTILIZACIÓN   | IMAGEN  |
|--|--|---|
| <p><b>Estufa de la casa<br/>Mettler</b></p>                        | <p>Etapa 3. Deposición de PEDOT:PSS</p> <p>Etapa 7. <i>Thermal annealing</i></p> |     |
| <p><b>Cámara de vacío</b></p>                                      | <p>Etapa 6. Deposición de los contactos metálicos</p>                            |    |
| <p><b>Medidor y controlador de presión PFEIFFER VACUUM DCU</b></p> | <p>Etapa 6. Deposición de los contactos metálicos</p>                            |  |



**Tabla 2.-** Instrumentación y equipos utilizados en la fabricación y caracterización de las OSCs (continuación).

| EQUIPO/INSTRUMENTO   | ETAPA DE UTILIZACIÓN                              | IMAGEN  |
|--|---|---|
| <b>Fuente de voltaje<br/>DELTA ELEKTRONIKA<br/>SM 45-70 D</b>                                  | Etapa 6. Deposición de los<br>contactos metálicos |     |
| <b>Simulador solar<br/>SUN 2000 ABET<br/>TECHNOLOGIES</b>                                      | Etapa 8. Caracterización<br>de las OSCs           |    |
| <b>Electrómetro,<br/>nanovoltímetro y fuente<br/>de voltaje programable<br/>(230) KEITHLEY</b> | Etapa 8. Caracterización<br>de las OSCs           |   |
| <b>Estación meteorológica</b>  | Todas las etapas                                  |  |
| <b>Multímetro<br/>LENDHERMACK IM890</b>  | Todas las etapas                                  |  |

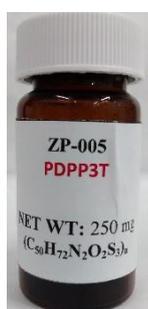


### 3.3. REACTIVOS

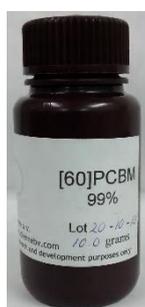
Los reactivos empleados en la investigación fueron los siguientes:

1. Poli [{2,5-bis-(2-hexildecil)-2,3,5,6-tetrahidro-3,6-dioxopirrol[3,4-c]pirrol-1,4diil]-alt-[2,2':5',2''-tertiofeno]-5,5''-diil] o **PDPP3T** de la casa Solarmer Energy Inc.
2. Éster metílico del ácido fenil-C60-butírico o **PC<sub>60</sub>BM** 99% de Solene b.v.
3. Poli (3,4-etilén-dioxi-tiofeno) poli(estireno sulfonato) o **PEDOT:PSS** de Heraeus Clevios GmbH AI-4083.
4. 2-Propanol de grado HPLC de Lab-SCAN.
5. **1,2-Diclorobenceno** 99% de Sigma Aldrich.
6. **1,8-Diyodooctano** 98 % de Sigma Aldrich.
7. Agua destilada: 18,2 mΩ/cm.
8. Ácido clorhídrico 37 % de PANREAC.
9. Ácido nítrico 65 % de PANREAC.

A continuación se muestra una imagen de algunos de ellos:



**PDPP3T**



**PC<sub>60</sub>BM 99%**



**1,2-Diclorobenceno**



**1,8-Diyodooctano**



**PEDOT:PSS**

**Figura 15.-** Imágenes de los diferentes reactivos empleados en la fabricación de las OSCs de PDPP3T.



### 3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental seguido para la fabricación y caracterización de las OSCs de PDPP3T/PC<sub>60</sub>BM está compuesto por las 8 etapas que se resumen en el esquema de la Figura 16. Todas estas se llevaron a cabo en la atmósfera del laboratorio con una humedad comprendida entre 36-40 % y un rango de temperaturas de 25-28 °C.

En este apartado se describen de forma detallada cada una de ellas.

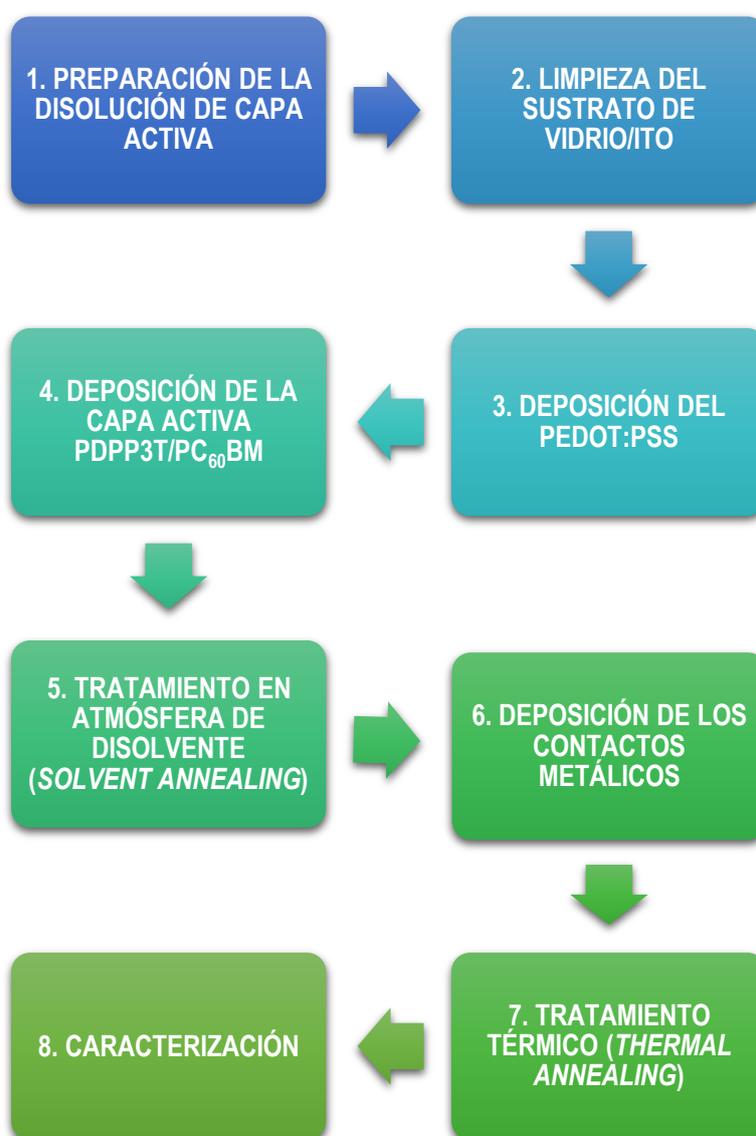


Figura 16.- Etapas que componen el procedimiento experimental.



### 3.4.1. PREPARACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE CAPA ACTIVA

La disolución de la capa activa está compuesta por una mezcla de PDPP3T y PC<sub>60</sub>BM en o-diclorobenceno (o-DCB).

La concentración de PDPP3T y PC<sub>60</sub>BM utilizada fue la sugerida por el equipo de Solarmer Energy Inc.: 10 mg/ml y 20 mg/ml, respectivamente.

A continuación, se resumen los pasos seguidos para la preparación de 0,5 ml de disolución de capa activa:

1. Pesar en un vial de vidrio 5,0 mg de PDPP3T y 10,0 mg de PC<sub>60</sub>BM. Es recomendable introducir al inicio de la pesada un agitador magnético en el interior del vial y pesar primero el PC<sub>60</sub>BM y a continuación el PDPP3T. Así, es posible reducir la carga electrostática del sistema, lo que se facilita la introducción del PDPP3T en el vial.
2. Verter en el interior del vial 0,5 ml de o-DCB con la ayuda de una pipeta automática. Realizar este paso en campana para evitar respirar lo máximo posible el o-DCB evaporado.
3. Situar el vial con la mezcla en una placa calefactora/agitadora y mantenerla bajo agitación durante un mínimo de 12 h (ver Figura 17.)

A la hora de estudiar el efecto de la adición de diiodooctano (DIO) sobre los parámetros característicos de las OSCs, este reactivo se añadió inmediatamente antes de la deposición de la disolución de capa activa sobre el sustrato. La composición de DIO en este tipo de experimentos fue del 2,5 % en volumen.



Figura 17.- Vial con 0,5 ml de disolución de capa activa.



### 3.4.2. LIMPIEZA DEL SUSTRATO DE VIDRIO/ITO

Una vez preparada la disolución de la capa activa, se inicia el proceso de fabricación de las OSCs con la limpieza del sustrato comercial de vidrio/ITO de dimensiones 20 x 20 x 0,7 mm. Esta, al igual que el resto de las etapas que constituyen el procedimiento experimental, se llevó a cabo íntegramente bajo la atmósfera del laboratorio.

Los pasos seguidos para la limpieza del sustrato de vidrio fueron los siguientes:

1. Identificar la superficie cubierta de ITO. Para ello medir la resistencia de la superficie de vidrio con la ayuda de un multímetro (ver Figura 18.).
2. Cubrir la mitad de la superficie de ITO con cinta adhesiva (ver Figura 18.).
3. Sumergir aproximadamente 2 mm del sustrato en una disolución de ácido clorhídrico (20 % v/v) y ácido nítrico (5 % v/v) a 50-60 °C.
4. Esperar aproximadamente 5 min. y extraer el sustrato de la disolución limpiadora.
5. Comprobar con el multímetro que el ITO de la parte de la superficie que no ha sido protegida con la cinta adhesiva ha desaparecido.
6. Retirar la cinta adhesiva y sumergir el sustrato en 2-propanol.
7. Introducir el recipiente que contiene el dispositivo en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos.
8. Extraer el sustrato del 2-propanol y repetir el proceso con agua destilada.



(A)



(B)

**Figura 18.-** Identificación de la superficie recubierta de ITO (A) y sustrato preparado para iniciar el proceso de limpieza (B).



A lo largo de la investigación se advirtió que los vapores de la mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico eran mejores agentes de limpieza que la propia mezcla líquida. Por este motivo, se decidió modificar la longitud de sustrato sumergida de 5-10 mm a 2 mm. Además, así también se conseguía evitar que la cinta adhesiva se despegara y el ITO quedase desprotegido ante la disolución limpiadora.

También se eliminó la limpieza de los sustratos con acetona en el baño de ultrasonidos. Este compuesto orgánico puede dejar restos de impurezas sobre la superficie del sustrato que alteren sus propiedades optoelectrónicas por completo.

### 3.4.3. DEPOSICIÓN DEL PEDOT:PSS

Como se comentó en la introducción de esta memoria, la misión del PEDOT:PSS es facilitar el transporte de los huecos generados hacia el electrodo positivo (ITO).

La deposición de la disolución comercial de PEDOT:PSS se ha de realizar inmediatamente después de la limpieza de los sustratos. Hasta que el sustrato vaya a ser utilizado, es conveniente mantenerlo en agua destilada bajo ultrasonidos. Así se evita que partículas de polvo puedan adherirse a su superficie.

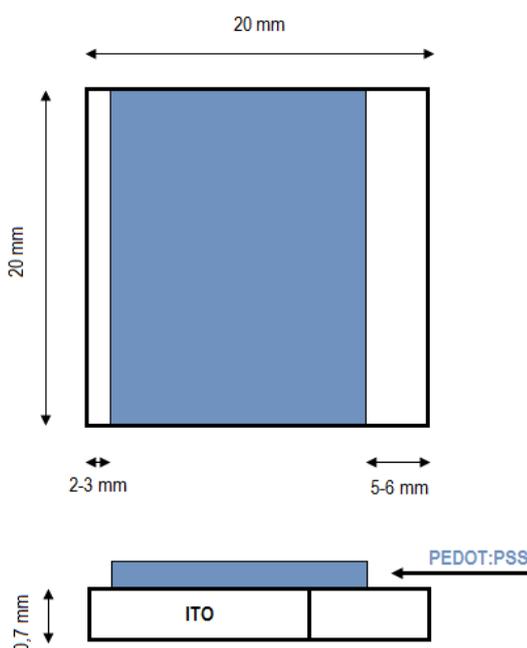
El procedimiento para la deposición del PEDOT:PSS es minucioso. A continuación se resumen cada uno de los pasos que se han de seguir para concluir esta tarea adecuadamente:

1. Antes de comenzar el proceso de deposición del PEDOT:PSS es conveniente verter una pequeña cantidad de la disolución comercial en un vaso de precipitados para que su temperatura a la hora de usarlo sea la ambiente.
2. A continuación, extraer la muestra del agua destilada y comprobar con la ayuda de un multímetro que la superficie superior es la recubierta por ITO. Este paso es crucial, pues como se ha expuesto en la introducción de esta memoria, la célula debe crecer capa a capa desde el ITO hasta el aluminio.
3. Seleccionar en el equipo de *spin coating* el programa cuya velocidad y tiempo de giro son 1800 rpm y 2 minutos, respectivamente.
4. Depositar el dispositivo mojado sobre el plato giratorio del equipo de *spin coating* y poner en marcha el equipo durante 15 segundos para eliminar el agua destilada de la superficie del sustrato.



5. Seguidamente, verter 4-5 gotas de 2-propanol con una pipeta *Pasteur* de plástico y accionar de nuevo el equipo durante 15 segundos para eliminar la sobrante.
6. Tomar parte de la disolución de PEDOT:PSS con una jeringa de plástico y filtrarla para eliminar cualquier resto sólido que esta pudiese contener.
7. Verter sobre la superficie de ITO 10 gotas de PEDOT:PSS y distribuirla manualmente con cuidado. Este último paso de distribución es muy importante para garantizar la homogeneidad de la película de PEDOT:PSS y la uniformidad de su espesor.
8. A continuación, poner en marcha el programa por completo y retirar la muestra tras su finalización.

El siguiente paso tras la deposición del PEDOT:PSS es retirar, con la ayuda de un bastoncillo de algodón y 2-propanol, parte de la disolución de PEDOT:PSS de dos de los extremos y de los cuatro cantos del sustrato. Tal y como se indica en la Figura 19, se ha de limpiar una longitud de la superficie del sustrato de entre 5-6 mm a la derecha y 2-3 mm a la izquierda. El objetivo que se persigue con este paso es evitar que el electrodo de aluminio –que se depositará al final del proceso de fabricación- entre en contacto con el electrodo de ITO/PEDOT:PSS y la célula quede cortocircuitada.



**Figura 19.-** Esquema de la limpieza de la disolución de PEDOT:PSS de la superficie del sustrato.



Una vez se ha retirado el PEDOT:PSS de parte de la superficie y los cantos del sustrato se procede al secado del PEDOT:PSS. Este se lleva a cabo en el interior de una estufa a 120 °C durante 10 minutos.

A lo largo de la investigación se advirtió que era fundamental limpiar el PEDOT:PSS de la superficie antes del tratamiento térmico, ya que tras éste el PEDOT:PSS quedaba fuertemente adherido a la superficie de ITO y su retirada era de gran dificultad. Esto, añadido al hecho de que la película de PEDOT:PSS formada es prácticamente incolora (lo que dificulta discernir si su limpieza ha sido realizada correctamente) pudo ser la causa de que muchas de las células preparadas al inicio de la investigación apareciesen cortocircuitadas.

#### 3.4.4. DEPOSICIÓN DE LA CAPA ACTIVA PDPP3T/PC<sub>60</sub>BM

La deposición de la capa activa de PDPP3T/PC<sub>60</sub>BM se realizó de forma similar a la de PEDOT:PSS.

En este caso el disolvente empleado fue el o-diclorobenceno y la velocidad de giro del programa de spin coating utilizado fue de 1200 rpm. El tiempo de giro fue uno de los parámetros estudiados; este varió entre 20 s y 240 s.

A continuación se resumen los pasos seguidos para la creación de la capa activa de la OSC.

1. Antes de introducir la muestra en el *spin coater*, comprobar con el multímetro que la superficie superior es la recubierta por ITO y PEDOT:PSS.
2. Seguidamente, seleccionar en el equipo de *spin coating* el programa y ajustar el tiempo de giro.
3. Depositar el sustrato sobre el plato giratorio del equipo de *spin coating* y verter 4-5 gotas de o-DCB con una pipeta *Pasteur* de plástico.
4. Accionar el equipo durante 15 segundos para eliminar la sobrante.
5. Tomar 80 µl de la disolución de PDPP3T/PC<sub>60</sub>BM con una micropipeta automática y verterlos sobre la superficie de ITO/PEDOT:PSS.
6. Distribuir la disolución de capa activa por toda la superficie (ver Figura 20.).
7. Por último, poner en marcha el equipo y retirar la muestra tras su finalización.



**Figura 20.-** Deposición uniforme de la disolución de capa activa sobre la superficie del sustrato de vidrio/ITO.

El paso que siguió a la creación de la película activa fue el de realizar el tratamiento de *solvent annealing* (ver apartado 3.4.5.), tras el cual se procedió a limpiar parte de los extremos de la superficie del sustratos para evitar cortocircuitar las células solares. En este caso se retiró una longitud aproximada de 2-3 mm por el extremo derecho y 5-6 por el izquierdo tal y como se aprecia en la Figura 21.

Finalmente, se muestra una imagen (Figura 22) de uno de los dispositivos recién extraído del equipo de *spin coating* y de otro tras el proceso de limpieza. En esta puede observarse pequeñas partículas en la superficie de los sustratos. Esto se debe a la baja miscibilidad y solubilidad de los polímeros que componen la capa activa. Estos problemas se intentaron solventar mediante la adición de diiodooctano (DIO), que dio lugar a películas más homogéneas y de distinto color (Figura 23).

La adición de DIO a la disolución de capa activa se realizó en todos los casos inmediatamente antes de su deposición, según las recomendaciones del fabricante del polímero de bajo band-gap. Su concentración se mantuvo constante e igual a 2,5 % v/v.

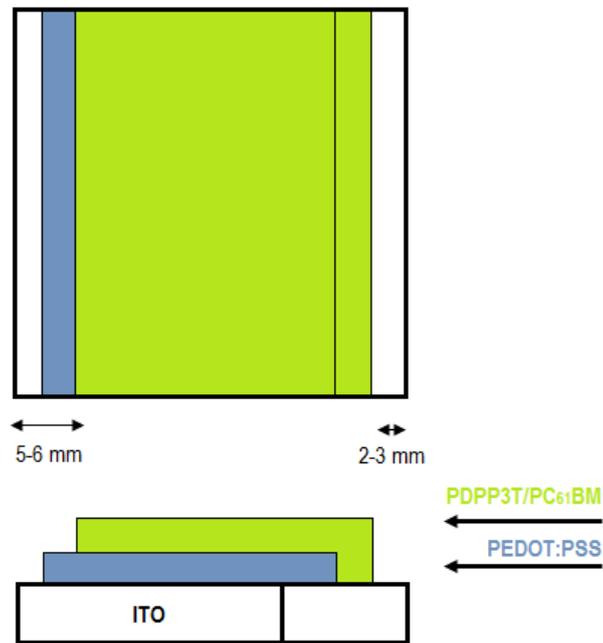


Figura 21.- Esquema de limpieza de la capa activa de PDPP3T/PC<sub>60</sub>BM.

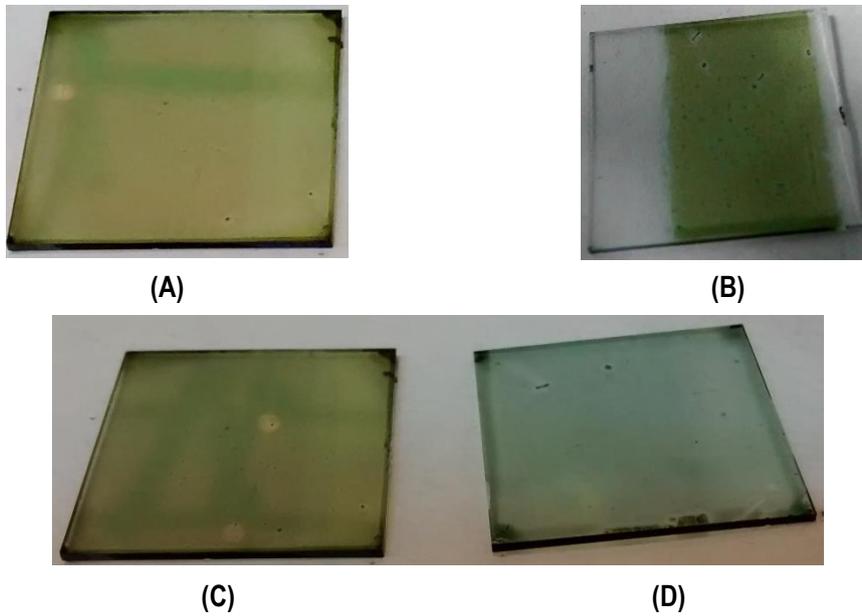


Figura 22.- Sustrato con capa activa recién extraído del equipo de *spin coating* (A), sustrato limpio (B), sustrato sin DIO (C) y sustrato con DIO (D).

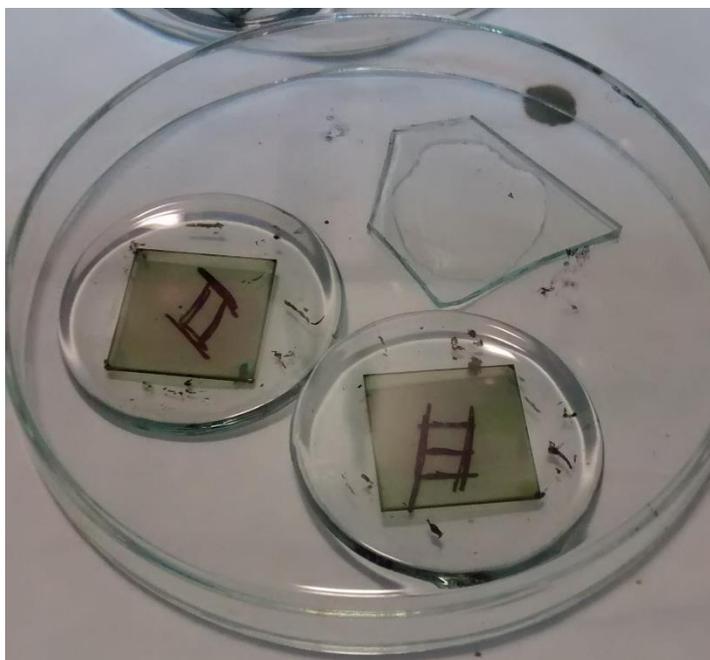


### 3.4.5. TRATAMIENTO EN ATMÓSFERA DE DISOLVENTE (*SOLVENT ANNEALING*)

El tratamiento en atmósfera de disolvente, *solvent annealing* o *solvent vapor annealing* (SVA)<sup>26 27</sup> consiste en introducir los sustratos de vidrio/ITO/CAPA ACTIVA en una atmósfera saturada en el disolvente de la capa activa (o-diclorobenceno) con el objetivo de disminuir su velocidad de evaporación para conseguir una mejor restructuración de los nano-dominios poliméricos.

En esta investigación, el SVA se realizó tapando los sustratos (inmediatamente después de finalizar el proceso de *spin coating*) y un vidrio con unas gotas de o-DCB, con una placa Petri (ver Figura 23). Transcurrido un determinado tiempo (0 ó 1 h) se extrajeron los sustratos de la atmósfera de disolvente, si limpiaron como se ha indicado en el apartado anterior y se procedió a la deposición de los contactos.

Cabe destacar la novedad de este ensayo al no encontrarse en la bibliografía un estudio de este fenómeno específico para OSCs cuya capa activa esté compuesta por PDPP3T y PC<sub>60</sub>BM.



**Figura 23.-** Imagen del montaje experimental realizado para llevar a cabo el SVA.



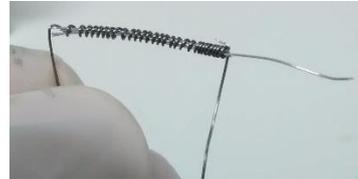
### 3.4.6. DEPOSICIÓN DE LOS CONTACTOS METÁLICOS

La deposición de los contactos metálicos se realizó por evaporación de aluminio (Al) en el interior de una cámara de vacío. El proceso consistió en reducir la presión en varios órdenes de magnitud para disminuir la temperatura de evaporación del metal. Este, situado en el interior de un filamento por el que circula una corriente eléctrica, se calentó y generó vapores que al contactar con una superficie fría condensaron y crearon una película metálica de pequeño espesor.

De forma previa a la evaporación de los contactos, se fabricó un filamento con un cable de tungsteno (Figura 24.A) –de 0,3 mm de diámetro y una pureza del 99,95 % (de la casa *Goodfellow*)- en cuyo interior se introdujeron entre 3 y 4 hilos de aluminio (Figura 24.B) – de 0,25 mm de diámetro y una pureza del 99,5 % (de la casa *Goodfellow*). A continuación, se atornilló el filamento con el aluminio sobre dos soportes metálicos encargados de conectarlo a la toma de corriente situada en el interior de la cámara de vacío (Figura 24.C). Finalmente, el conjunto filamento-soporte se introdujo en el interior de la cámara de vacío tal y como se muestra en la Figura 24.D.



(A)



(B)



(C)



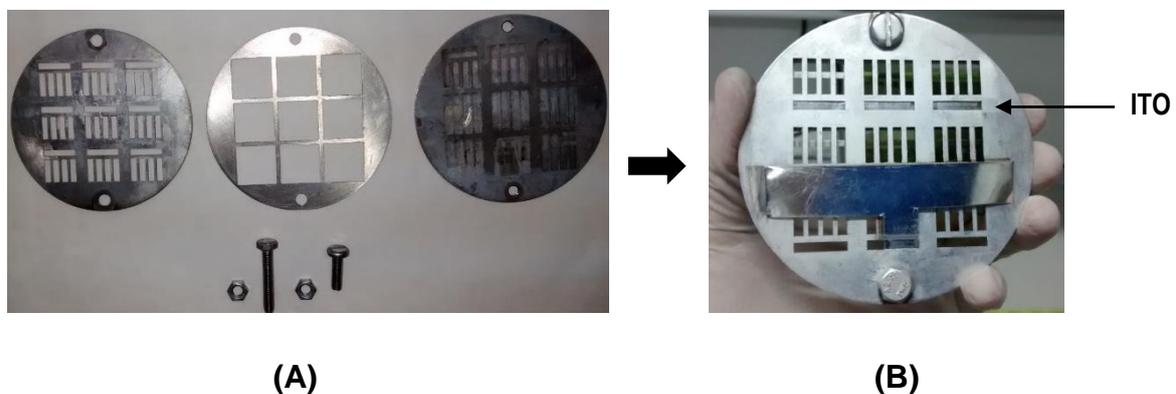
(D)

**Figura 24.-**(A) Fabricación del filamento; (B) introducción de los hilos de aluminio estirado; (C) fijación del filamento en el soporte metálico; (D) filamento y soporte en el interior de la cámara.



Es conveniente puntualizar que a fin de proteger la cámara y los instrumentos que la componen, esta ha de permanecer en vacío el mayor tiempo posible. Por este motivo, una vez se ubicó el filamento en su lugar, se eliminó el aire del interior de la cámara.

El siguiente paso para llevar a cabo la evaporación de los contactos fue situar los sustratos en una máscara metálica como la que se muestra en la Figura 25. Debido a que el espesor de los sustratos utilizados era inferior al de los huecos de la máscara, fue necesario situar un sustrato de vidrio inservible debajo para evitar su desplazamiento durante el proceso. Todos los sustratos se situaron con la superficie que contenía la capa activa hacia arriba y teniendo en cuenta que la zona con ITO estuviese en la parte inferior –cubierta para evitar que el aluminio pudiese contactar con él.



**Figura 25.-** (A) Máscara utilizada para la deposición de los contactos metálicos y (B) montaje completo.

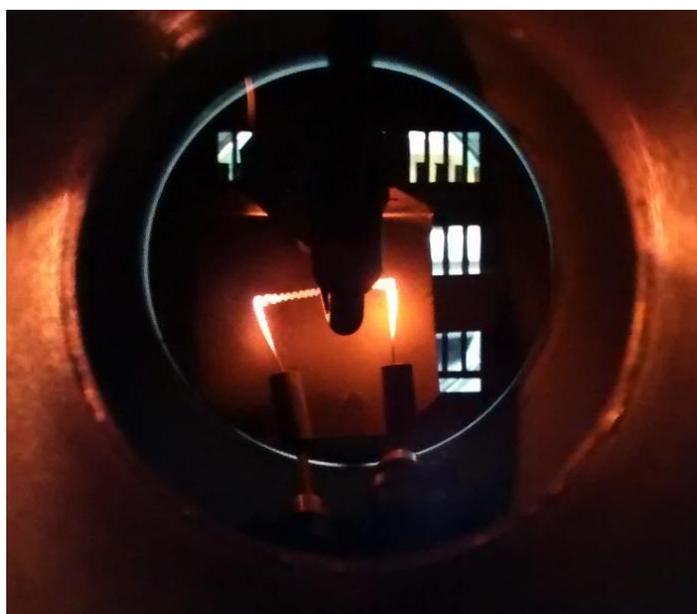
A continuación, se introdujo la máscara en el interior de la cámara de vacío, se interpuso una pantalla entre el filamento y los sustratos, se cerró su compuerta y se siguió el siguiente protocolo:

1. Accionar la bomba externa para producir un bajo vacío ( $\sim 3$  mbar).
2. Poner en marcha el medidor de presión y controlador de la bomba turbomolecular para registrar el valor de la presión en el interior de la cámara en todo momento.
3. Una vez alcanzada una presión de 3 mbar, conectar la bomba turbomolecular pulsando por segunda vez el botón de encendido del controlador de presión. En el momento en el que se conecte la bomba, la luz del controlador dejará de parpadear y lucirá de forma continua.
4. Esperar hasta que se alcance una presión de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar aproximadamente.



5. En ese momento, conectar la fuente de voltaje y subir el voltaje al máximo para evitar que éste limite la corriente que circulará por el filamento.
6. Subir la corriente en intervalos de 0,5 A cada 30 s hasta que se observe que el filamento comienza a brillar. En ese instante, reducir la velocidad con la que se incrementa la corriente (por ejemplo, en intervalos de 0,2 A) hasta que se observe la formación de una burbuja líquida de aluminio (ver Figura 26.).
7. Retirar la pantalla que separa el filamento de los sustratos y accionar el cronómetro para registrar el tiempo durante el que el aluminio se evapora.
8. El proceso se dará por finalizado cuando se observe la aparición de un espejo sobre la superficie de los sustratos. En ese momento, se volverá a interponer la pantalla entre el filamento y los sustratos y se bajará la corriente que circula por él.
9. Dejar enfriar la cámara durante 10 minutos y apagar la bomba turbomolecular, la bomba exterior y el controlador de presión en ese orden.
10. Sacar la máscara con los sustratos.

Finalmente, se desmontó la máscara y extrajeron los sustratos cuya estructura se muestra en la Figura 27. En esta se puede observar que por cada dispositivo se generan 4 células cuya área está delimitada por la intersección entre el área del contacto metálico y la de ITO.



**Figura 26.-** Imagen del filamento de tungsteno y aluminio incandescente.

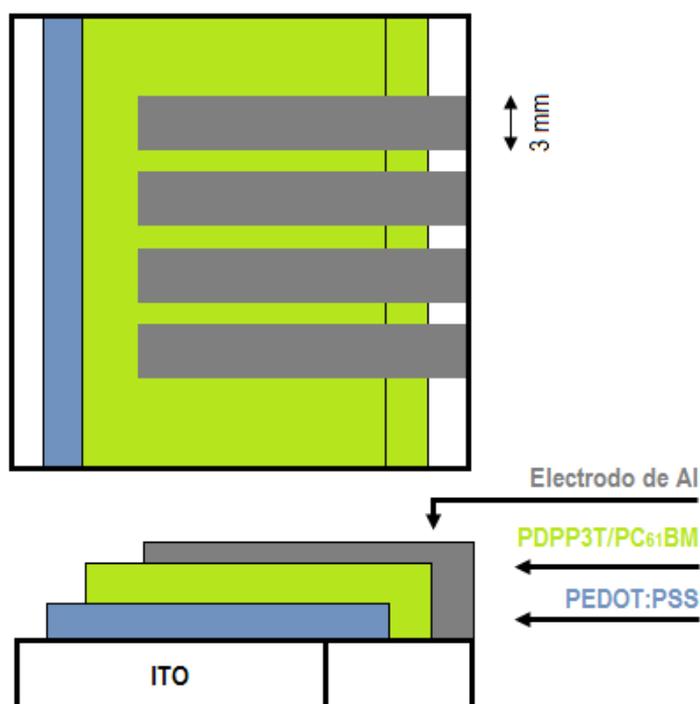


Figura 27.- Imagen de la estructura sándwich de las OSCs fabricadas.

### 3.4.7. TRATAMIENTO TÉRMICO (*THERMAL ANNEALING*)

En el campo de la fotovoltaica orgánica, los tratamientos térmicos de las capas activas se usan habitualmente para favorecer la segregación de los polímeros donador y aceptor. Así, se consigue que la morfología de la heterounión dispersa sea óptima <sup>26</sup>. Pese a la versatilidad de esta técnica, el grado de separación de las fases depende de muchos factores como por ejemplo la temperatura del tratamiento, el tiempo, el peso molecular de los polímeros, etc. Además, el tratamiento puede realizarse antes o después de la deposición de los electrodos, lo cual depende de la naturaleza de los polímeros <sup>24 25</sup>.

En esta investigación el tratamiento térmico de las células se realizó tras la deposición de los electrodos. Para ello, se introdujeron los sustratos en el interior de una estufa a 120°C ó a 80 °C durante 5 minutos, transcurridos los cuales se caracterizaron los dispositivos para evaluar el efecto del tratamiento sobre los parámetros característicos.



### 3.4.8. CARACTERIZACIÓN DE LAS OSC<sub>s</sub>

La caracterización de las células solares orgánicas se realizó con un simulador solar capaz de reproducir el espectro solar AM1.5, un electrómetro, un nanovoltímetro y una fuente de voltaje programable (ver Tabla 2.). Esta constó de los siguientes pasos:

1. Encender el simulador y su lámpara 30 minutos antes de comenzar la caracterización.
2. Conectar el electrómetro y la fuente de voltaje programable.
3. Medir el área de las 4 células contenidas en el sustrato con una regla.
4. Encender el ordenador y abrir *LabVIEW*.
5. Introducir los valores de los siguientes parámetros:

**Tabla 3.-** Valores de los parámetros que hay que introducir en el programa de caracterización.

|                     |                            |                                 |        |
|---------------------|----------------------------|---------------------------------|--------|
| Voltaje Inicial (V) | -1                         | Nº de pasos                     | 30     |
| Voltaje Final (V)   | 1                          | Irradiancia (W/m <sup>2</sup> ) | 1000   |
| T <sup>a</sup> (°C) | Ver estación meteorológica | Área célula (m <sup>2</sup> )   | Medida |

6. Conectar los electrodos del electrómetro a los contactos de una de las células. Para ello, tomar el electrodo positivo y morder el sustrato sobre la zona del ITO. A continuación, conectar el electrodo negativo al contacto de Al de la célula seleccionada.
7. Situar el sustrato bajo el simulador y retirar la pantalla para que la luz de la lámpara alcance las células. Cabe recordar que la luz debe incidir por la cara opuesta a la de los electrodos de aluminio. De lo contrario, la radiación no llegará a las células.

En la Figura 28 se muestra un esquema de un sustrato preparado para ser caracterizado. En él se indica la nomenclatura utilizada para identificar cada una de las células del sustrato. De izquierda a derecha las células toman por nombre: A, B, C y D. Además, en la Figura 29 se expone una imagen de uno de los sustratos en el momento de su caracterización.

Los parámetros medidos y calculados por el programa de caracterización fueron los siguientes:  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$ ,  $I_{mpp}$ ,  $V_{mpp}$ , PCE y FF.

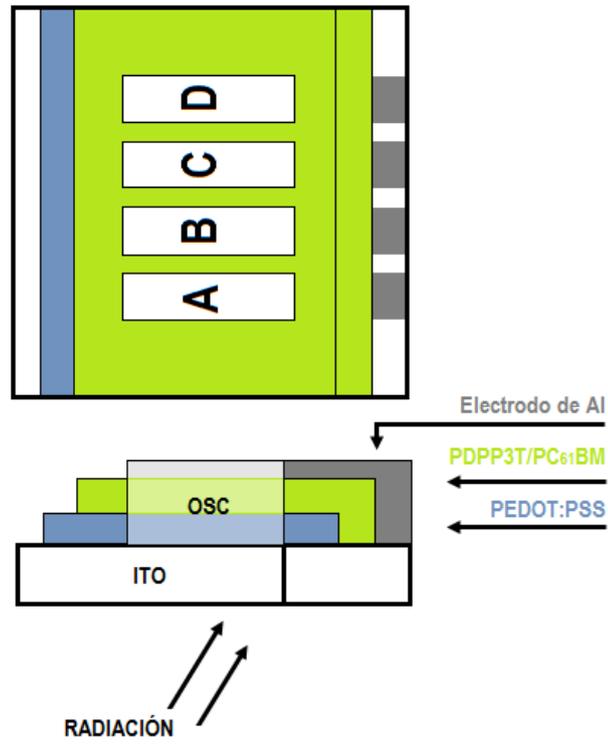


Figura 28.- Nomenclatura de las células de un sustrato utilizada en la caracterización.

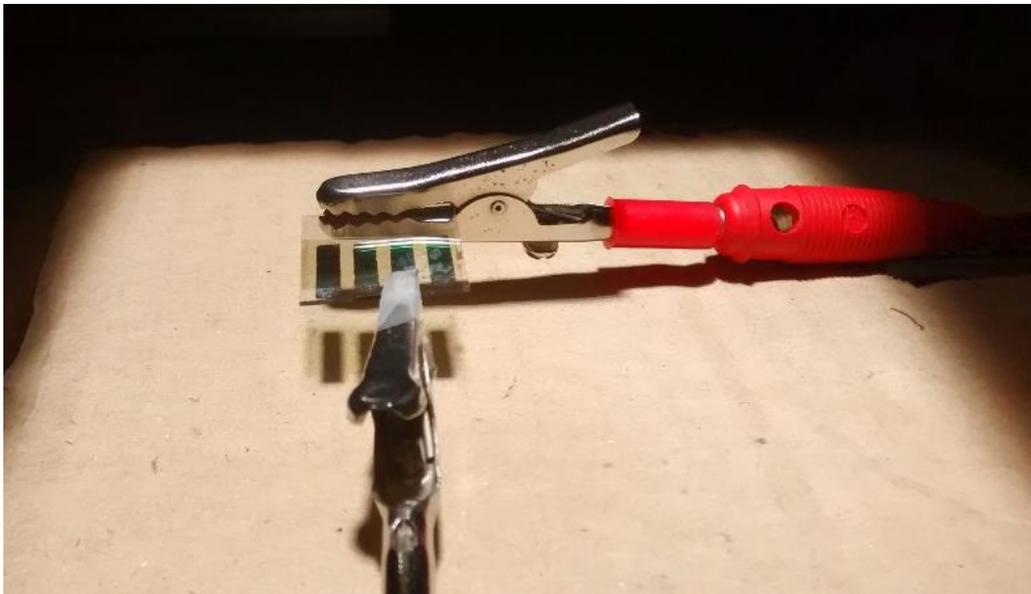


Figura 29.- Imagen de uno de los dispositivos durante el proceso de caracterización.





**IV. EXPOSICIÓN Y ANÁLISIS DE**  
**RESULTADOS**





## 4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

En los próximos apartados se van a mostrar los resultados obtenidos en la caracterización de las OSCs fabricadas. Estos fueron depurados atendiendo los siguientes criterios:

1. Inicialmente se organizaron los experimentos por fecha y se aceptaron únicamente aquellos cuyo PCE fuese superior al 0,1 % (ver la tabla del Anexo I).
2. A continuación, se agruparon los experimentos realizados bajo las mismas condiciones y se seleccionó el de mayor PCE como representante de cada grupo.

Como se comentó en la sección II de esta memoria, los parámetros cuyos efectos han sido objeto de esta investigación son los siguientes:

1. Temperatura del tratamiento térmico.
2. Tiempo de *spin coating*.
3. Tiempo de *solvent annealing*.
4. Adición de DIO.

De forma adicional, se decidió calcular el valor de la resistencia en serie,  $R_s$ , y en paralelo,  $R_{sh}$ , para cada una de las OSCs caracterizadas. Estos dos parámetros ofrecen información valiosa sobre el proceso de recombinación de carga, las pérdidas generadas por los electrodos y el cableado, por impurezas, etc., y facilitan el análisis de los resultados obtenidos. Seguidamente, se resume cómo pueden determinarse de forma aproximada a partir de la ecuación del diodo real.

### 4.1.1. CÁLCULO DE $R_s$ Y $R_{sh}$

El término  $R_s$  reúne un conjunto de pérdidas generadas por el cableado y los electrodos de la célula. Su valor afecta a la idealidad de la célula y, consecuentemente, a la morfología de la curva I-V. Esta última se ve especialmente alterada en la región en la que  $I$  (V) tiende a 0 cuando el valor de  $R_s$  es elevado. Por eso, la  $R_s$  de una célula ideal es 0  $\Omega$ .

Este comportamiento se puede explicar a partir de la ecuación del diodo real y teniendo en cuenta las siguientes aproximaciones:  $I_0 \ll I_{sc}$  y  $R_{sh}$  es muy elevado ( $\sim 10000 \Omega$ ).



$$I(V) = I_{sc} - I_0 \cdot \left[ \exp \left( \frac{q \cdot (V + I \cdot R_s)}{\beta \cdot k_B \cdot T} \right) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad \text{Ec.1.}$$

$$\downarrow R_{sh} \sim 10000 \Omega$$

$$I(V) = I_{sc} - I_0 \cdot \left[ \exp \left( \frac{q \cdot (V + I \cdot R_s)}{\beta \cdot k_B \cdot T} \right) - 1 \right] \quad \text{Ec.4.}$$

$$\downarrow \text{Despejar } V$$

$$V = \frac{-k_B T}{q} \ln \left( \frac{I_{sc} + I_0 - I}{I_0} \right) - I \cdot R_s \quad \text{Ec.5.}$$

Derivando la expresión anterior respecto a  $I$ , particularizando dicha derivada para el punto ( $I=0$ ,  $V=V_{oc}$ ) y teniendo en cuenta que  $I_0 \ll I_{sc}$  se obtiene la siguiente relación:

$$R_s = - \left. \frac{dV}{dI} \right|_{I=0} \quad \text{Ec.6.}$$

Por tanto, es posible concluir que el valor de la pendiente de la curva  $I$ - $V$  coincide con la inversa del valor de  $R_s$  cambiada de signo.

El parámetro  $R_{sh}$  agrupa aquellas resistencias por las que se pierde parte de la corriente fotogenerada: impurezas, cortocircuitos internos, procesos de recombinación de carga, etc. Este, al contrario que la  $R_s$ , afecta especialmente a la región de la curva  $I$ - $V$  más próxima al eje de ordenadas ( $V=0$ ). Cuanto mayor sea su valor ( $> 10000 \Omega$ ), más ideal será la morfología de la característica  $I$ - $V$  y el comportamiento de la célula. Para explicar de forma teórica este comportamiento, basta con determinar la derivada de  $I(V)$  con respecto a  $V$  en el punto  $V=0$ .

Si se supone que  $R_s$  e  $I_0$  tienen valores muy pequeños, la expresión de  $I(V)$  para una célula real (Ec.1.) se transforma en la siguiente:

$$I(V) = I_{sc} - I_0 \left( e^{\frac{q \cdot V}{k_B T}} - 1 \right) - \frac{V}{R_{sh}} \quad \text{Ec.7.}$$



Derivando  $I(V)$  con respecto a  $V$  y particularizando la expresión en el punto  $V=0$  se obtiene la siguiente relación:

$$-\frac{1}{R_{sh}} = \left. \frac{dI(V)}{dV} \right|_{V=0} \quad \text{Ec.8.}$$

De esta forma, es posible concluir que el valor de la pendiente de la curva  $I-V$  en el punto en el que esta corta con el eje de ordenadas es igual a la inversa del valor de  $R_{sh}$  cambiado de signo.

En la práctica es habitual emplear valores de densidad de corriente ( $J$ ,  $A/m^2$ ) en lugar de corriente para evitar problemas a la hora de comparar dos células con distinta área. Además, en el campo de la fotovoltaica la característica  $J-V$  se suele representar en el cuarto cuadrante por lo que se considera que  $J$  (e  $I$ ) tienen signo negativo.

Atendiendo a estos dos aspectos, las expresiones 6 y 8 quedarían de la siguiente forma:

$$R_s = \left. \frac{dV}{dJ} \right|_{J=0} \quad \text{Ec.9.}$$

$$\frac{1}{R_{sh}} = \left. \frac{dJ(V)}{dV} \right|_{V=0} \quad \text{Ec.10.}$$

donde las unidades de  $R_s$  y  $R_{sh}$  ya no serían ohmios ( $\Omega$ ) sino ohmios por unidad de superficie ( $\Omega \cdot m^2$ ).

A continuación, se expone un ejemplo del cálculo de  $R_s$  y  $R_{sh}$  con datos reales. En concreto, se usará la característica  $J-V$  del experimento realizado bajo las condiciones de la Tabla 4.



Tabla 4.- Condiciones experimentales bajo las que se fabricó la célula ejemplo.

| PARÁMETRO                           | VALOR | PARÁMETRO                                 | VALOR                                |
|-------------------------------------|-------|---|--------------------------------------|
| Tiempo <i>spin coating</i> (s)      | 20    | Temperatura <i>thermal annealing</i> (°C) | No se sometió al tratamiento térmico |
| Tiempo <i>solvent annealing</i> (h) | 0     | Concentración de DIO (% v/v)              | 0                                    |

Como se ha comentado, para obtener el valor de la resistencia en serie y en paralelo de una célula se necesita determinar el valor de la pendiente de la característica J-V de la zona cercana a los puntos de intersección con los ejes x e y (ver Figura 30.)

Para ello, se ajustan los datos más próximos a estos puntos a una recta y se estima su pendiente. El número de datos seleccionados varió en función del coeficiente de regresión. La premisa seguida para su elección fue la siguiente: escoger aquel conjunto de datos que maximizara el coeficiente de regresión de las rectas. En la Figuras 31 y 32 se muestra el ajuste realizado a la curva de este ejemplo.

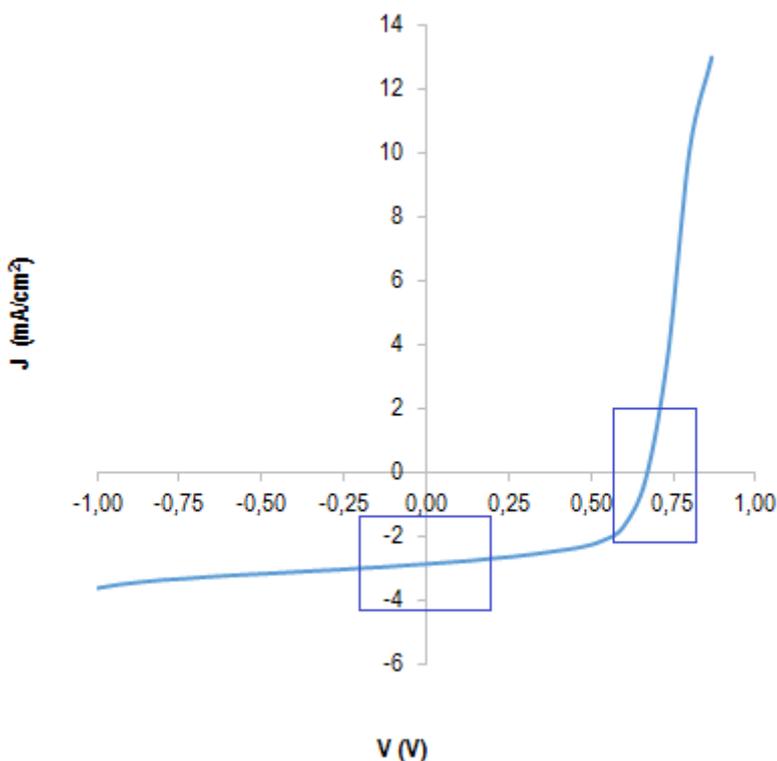


Figura 30.- Curva característica J-V de una de las células fabricadas.

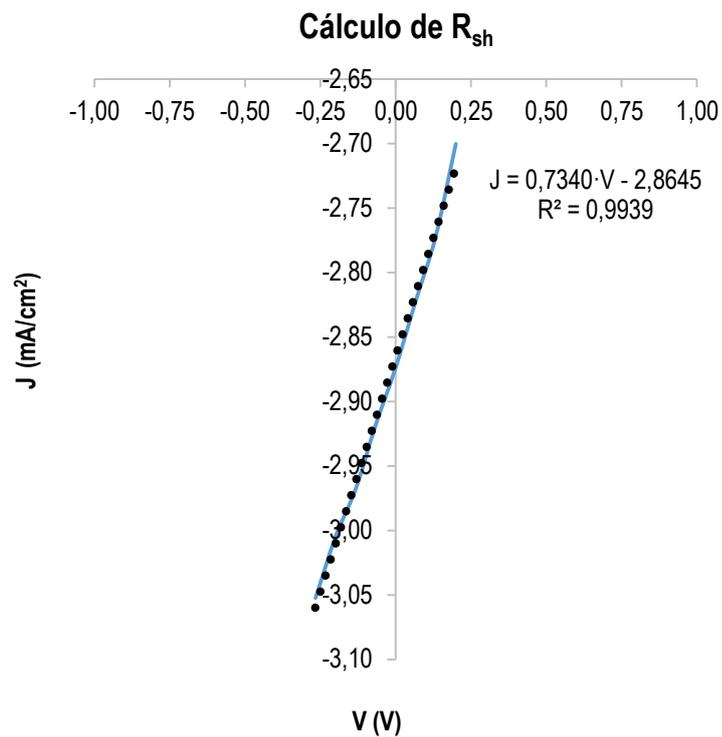


Figura 31.- Determinación de la pendiente de la recta en  $V=0$ . Cálculo de  $R_{sh}$ .

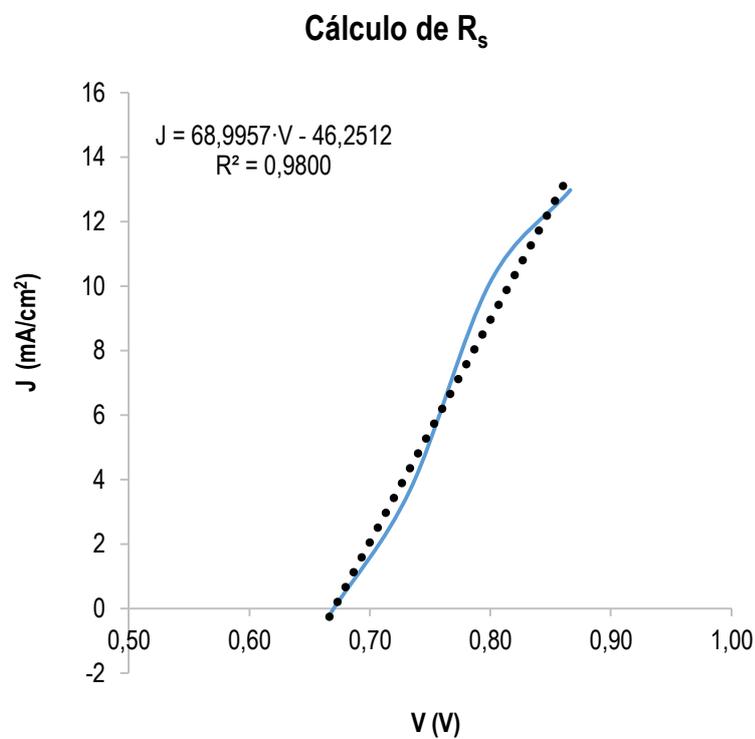


Figura 32.- Determinación de la pendiente de la recta en  $J=0$ . Cálculo de  $R_s$ .



Una vez halladas las pendientes de la curva en cada zona, es posible calcular el valor de las resistencias a partir de las expresiones 9 y 10.

En este caso  $R_{sh}$  tiene un valor de  $1362,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y  $R_s$  de  $14,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , valores del orden de las resistencias de otras células solares orgánicas como las fabricadas con P3HT/PCBM

28 29 30 31

## 4.2. EXPOSICIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se muestran y analizan los resultados obtenidos en función del parámetro de estudio.

### 4.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

El efecto de la temperatura del tratamiento térmico se analizó para dos células fabricadas con un tiempo de *spin coating* de 20 s, 1h del *solvent annealing* y sin DIO.

Las temperaturas estudiadas fueron  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y la duración del tratamiento en todos los casos fue de 5 minutos. El *thermal annealing* se realizó siempre después de la deposición de los contactos metálicos.

En la Tabla 5. se muestran los valores de los parámetros característicos de las células, antes y después del tratamiento térmico.

Tabla 5.- Resultados de los experimentos para el estudio de la temperatura del *thermal annealing*.

| Fecha    | Nombre célula | Thermal annealing                          | Área                 | PCE  | FF   | $V_{oc}$ | $J_{sc}$                    | $V_{mpp}$ | $J_{mpp}$                   |
|----------|---------------|--|----------------------|------|------|----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
| -        | -             | -  | ( $\text{m}^2$ )     | (%)  | (%)  | (V)      | ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | (V)       | ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) |
| 19/02/15 | ROSC1B        | -  | $9,00 \cdot 10^{-6}$ | 1,24 | 55,4 | 0,667    | -3,35                       | 0,533     | -2,32                       |
|          |               | 5 minutos;<br>$120 \text{ }^\circ\text{C}$ |                      | 0,29 | 38,8 | 0,600    | -1,24                       | 0,400     | -0,72                       |
| 03/06/15 | ROSC1C        | -  | $1,50 \cdot 10^{-5}$ | 1,82 | 63,2 | 0,667    | -4,33                       | 0,533     | -3,42                       |
|          |               | 5 minutos;<br>$80 \text{ }^\circ\text{C}$  |                      | 0,60 | 38,2 | 0,667    | -2,35                       | 0,400     | -1,50                       |



Como se puede observar en la Tabla 5., el tratamiento térmico de las células tras la deposición de los electrodos produjo un descenso de su PCE y su FF en todos los casos. En el primero ( $T^a=120\text{ }^\circ\text{C}$ ), el valor del PCE cayó un 76,6 % y en el segundo ( $T^a=80\text{ }^\circ\text{C}$ ), un 67,1 %. En cuanto al FF, este sufrió un descenso del 29,9 % cuando la temperatura del tratamiento térmico fue de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y un 39,6 % cuando esta fue de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Los valores máximos del PCE y del FF a lo largo de este experimento fueron 1,82 % y 63,2 %, respectivamente.

Además, también se vieron afectadas de forma negativa la densidad de fotocorriente ( $J_{SC}$ ) y la densidad de la corriente del punto de máxima potencia ( $J_{mpp}$ ). Para una temperatura de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , el valor de la  $J_{SC}$  descendió un 62,9 % frente al 45,6 % a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Un comportamiento similar se observó para la  $J_{mpp}$ , cuyo valor se redujo en un 68,8 % a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y en un 56,1% a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los valores del  $V_{OC}$  prácticamente no se alteraron: únicamente un 10 % cuando la temperatura del tratamiento fue de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . En cuanto al voltaje en el punto de máxima potencia ( $V_{mpp}$ ), en ambos casos se redujo en un 25 %.

En las Figuras 33 y 34 se muestran las características J-V de las OSCs antes y después del *thermal annealing* a  $120$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. En ellas se puede apreciar una clara modificación de la morfología de las curvas tras el tratamiento térmico. Para una temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  la curva de la OSC tiende a aplanarse casi por completo, hecho que concuerda con que el descenso del FF a esta temperatura sea mayor que a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

En ambos casos se observa la reducción de  $J_{SC}$  y el mantenimiento del valor de  $V_{OC}$  (el corte de las curvas se produce prácticamente en el eje de abscisas) antes y después del tratamiento.

Finalmente, en la Tabla 6 se muestran los valores de la resistencias en serie y en paralelo de las células pre/post-tratamiento térmico. En todos los experimentos se produce un aumento de la resistencia en serie de las células y un descenso de la resistencia en paralelo. Estos fenómenos son más acusados cuanto menor es la temperatura del tratamiento. La  $R_s$  aumenta en más de un 300 % a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y en más de un 1100 % a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Por el contrario, la  $R_{sh}$  disminuye un 15,3 % a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y un 60,1 % a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

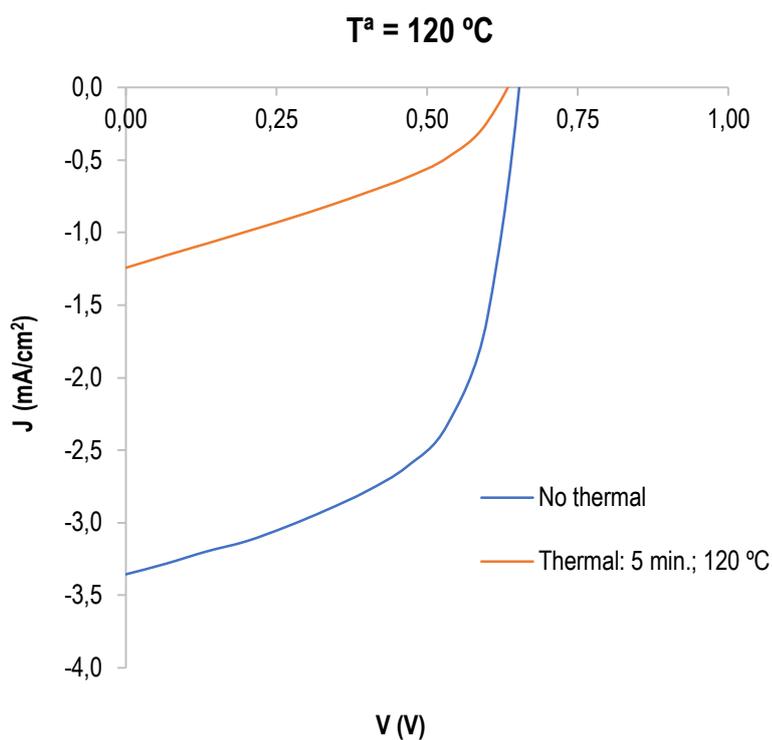


Figura 33.- Característica J-V de la célula antes y después del tratamiento térmico a 120 °C.

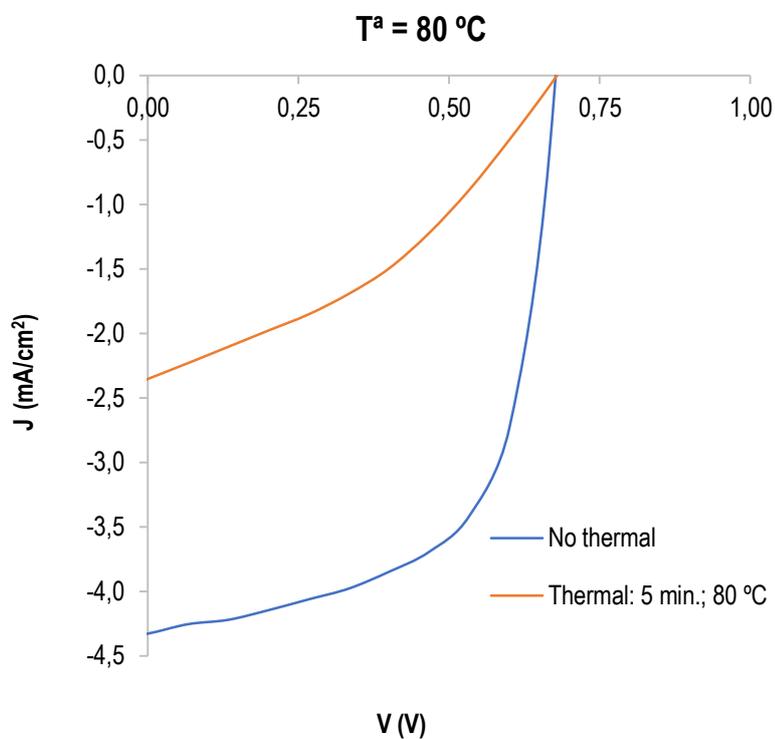


Figura 34.- Característica J-V de la célula antes y después del tratamiento térmico a 80 °C.

**Tabla 6.-** Valores de la resistencia en serie y en paralelo de las OSCs del estudio de la temperatura del *thermal annealing*.

| Fecha      | Nombre célula | <i>Thermal annealing</i> | $R_s$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $R_{sh}$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | Diferencia $R_s$<br>(%) | Diferencia $R_{sh}$<br>(%) |
|------------|---------------|--------------------------|---|--|-------------------------|----------------------------|
| 19/02/2015 | ROSC1B        | -                        | 9,3                                     | 989,0                                      | 319,4                   | -15,3                      |
|            |               | 5 minutos; 120 °C        | 39,1                                    | 837,9                                      |                         |                            |
| 03/06/2015 | ROSC1C        | -                        | 11,9                                    | 1378,8                                     | 1141,9                  | -60,1                      |
|            |               | 5 minutos; 80 °C         | 148,0                                   | 550,2                                      |                         |                            |

Los estudios realizados con polímeros de la familia del DPP revelan que el tratamiento térmico produce una reorganización de la estructura de la capa activa, lo que incrementa su cristalinidad y su rugosidad. Esto mejora la deslocalización de los excitones y su disociación pero no su difusión, al aumentar la probabilidad de fenómenos de enfriamiento súbito (*quenching*) en las fronteras de los agregados poliméricos (*clusters* o *grain* en inglés) <sup>24 25</sup>. Todo ello se traduce en un empeoramiento del transporte y recolección de la carga, que se ve reflejado en el aumento de la resistencia en serie de las células.

Otro factor que se debe considerar es la importancia de realizar el tratamiento térmico antes o después de la deposición de los contactos metálicos. En el estudio "*Optimisation of diketopyrrolopyrrole:fullerene solar cell performance through control of polymer molecular weight and thermal annealing*", Huang, Z. concluyó que el *thermal annealing* de las células fabricadas con un derivado del DPP era beneficioso únicamente cuando se realizaba antes de la deposición de los contactos metálicos. El calentamiento post-metalización conllevaba la degradación de las células y la consecuente reducción de su PCE. Este mismo estudio atribuye el descenso del PCE de las células a las pérdidas de densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) y FF, debidas probablemente a las siguientes tres causas <sup>32</sup>:

1. Un proceso de inter-difusión en la interfase del ánodo y la capa activa. Este puede influir de forma negativa sobre la inyección de la carga, reduciendo su recolección en el electrodo.
2. La difusión del polímero donador y aceptor puede verse modificada debido a que el volumen libre de la interfase es diferente si esta está en contacto con nitrógeno o con el metal.
3. La delaminación del cátodo metálico.

Todo esto podría explicar que las características de las OSCs empeorasen tras el tratamiento térmico.



En un futuro, sería conveniente llevar a cabo experimentos en los que el tratamiento térmico de las células fabricadas con PDPP3T y PC<sub>60</sub>BM se realizara antes de la deposición de los electrodos para comprobar los resultados extraídos por Huang, Z. y mejorar su PCE.

#### 4.2.2. EFECTO DEL TIEMPO DE *SPIN COATING*

El tiempo durante el que la muestra está en el interior del equipo de *spin coating* está directamente relacionado con la cantidad de disolvente evaporado de la capa activa. Cuanto mayor sea el tiempo de *spin coating*, mayor será esta y más seco quedará el sustrato al final del proceso de deposición. Esto también limitará la movilidad de los dominios de los polímeros y su posición relativa final, lo que repercutirá en las propiedades de las células.

Para estudiar el efecto del tiempo de *spin coating* sobre las características de las células se prepararon distintos dispositivos mediante el procedimiento descrito en la sección III de esta memoria. En todos los casos no se añadió DIO a la disolución de capa activa y ningún sustrato se sometió a un tratamiento térmico.

Una vez finalizada la deposición de la capa activa, los sustratos se sometieron al tratamiento denominado *solvent annealing* durante dos tiempos distintos. Por este motivo, los resultados que se muestran seguidamente se han dividido en dos tablas. El efecto de este último parámetro se analizará con detalle en el próximo apartado.

En las Tabla 7 y 8 se resumen los valores de los parámetros característicos de las OSCs sometidas a distintos tiempos de *spin coating*.

En las Figuras 35 y 36 se muestran las curvas J-V de todas las células fabricadas sin *solvent annealing* y con *solvent annealing* durante 1 h, respectivamente.

Tabla 7.- Resultados de los experimentos para el estudio del tiempo de *spin coating* sin *solvent annealing*.

| SIN SOLVENT ANNEALING |               |                            |                       |      |      |                 |                       |                  |                       |                      |                      |
|-----------------------|---------------|----------------------------|-----------------------|------|------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Fecha                 | Nombre célula | Tiempo <i>Spin Coating</i> | Área célula           | PCE  | FF   | V <sub>oc</sub> | J <sub>sc</sub>       | V <sub>mpp</sub> | J <sub>mpp</sub>      | R <sub>s</sub>       | R <sub>sh</sub>      |
| -                     | -             | (s)                        | (m <sup>2</sup> )     | (%)  | (%)  | (V)             | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (V)              | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) |
| 16/06/15              | ROSC4B        | 20                         | 1,80·10 <sup>-5</sup> | 1,15 | 59,8 | 0,667           | -2,87                 | 0,533            | -2,15                 | 14,5                 | 1362,3               |
| 16/06/15              | ROSC3B        | 60                         | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 0,83 | 57,6 | 0,667           | -2,15                 | 0,533            | -1,55                 | 18,2                 | 1656,0               |
| 16/06/15              | ROSC2A        | 120                        | 2,70·10 <sup>-5</sup> | 0,66 | 53,9 | 0,667           | -1,83                 | 0,467            | -1,41                 | 32,4                 | 2236,2               |
| 19/06/15              | ROSC4B        | 240                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 1,03 | 56,4 | 0,667           | -2,75                 | 0,533            | -1,94                 | 17,7                 | 1288,6               |

Tabla 8.- Resultados de los experimentos para el estudio del tiempo de *spin coating* tras 1 h de *solvent annealing*.

| TIEMPO SOLVENT ANNEALING 1h |               |                            |                       |      |      |                 |                       |                  |                       |                      |                      |
|-----------------------------|---------------|----------------------------|-----------------------|------|------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Fecha                       | Nombre célula | Tiempo <i>Spin Coating</i> | Área célula           | PCE  | FF   | V <sub>oc</sub> | J <sub>sc</sub>       | V <sub>mpp</sub> | J <sub>mpp</sub>      | R <sub>s</sub>       | R <sub>sh</sub>      |
| -                           | -             | (s)                        | (m <sup>2</sup> )     | (%)  | (%)  | (V)             | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (V)              | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) |
| 03/06/15                    | ROSC1C        | 20                         | 1,50·10 <sup>-5</sup> | 1,82 | 63,2 | 0,667           | -4,33                 | 0,533            | -3,42                 | 11,9                 | 1378,8               |
| 26/06/15                    | ROSC1B        | 60                         | 1,80·10 <sup>-5</sup> | 1,71 | 60,2 | 0,667           | -4,25                 | 0,533            | -3,20                 | 14,4                 | 1288,7               |
| 26/06/15                    | ROSC2A        | 120                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 1,72 | 64,6 | 0,667           | -3,99                 | 0,533            | -3,22                 | 14,5                 | 1662,1               |
| 26/06/15                    | ROSC3C        | 240                        | 1,80·10 <sup>-5</sup> | 1,46 | 55,3 | 0,667           | -3,96                 | 0,533            | -2,74                 | 15,0                 | 819,4                |

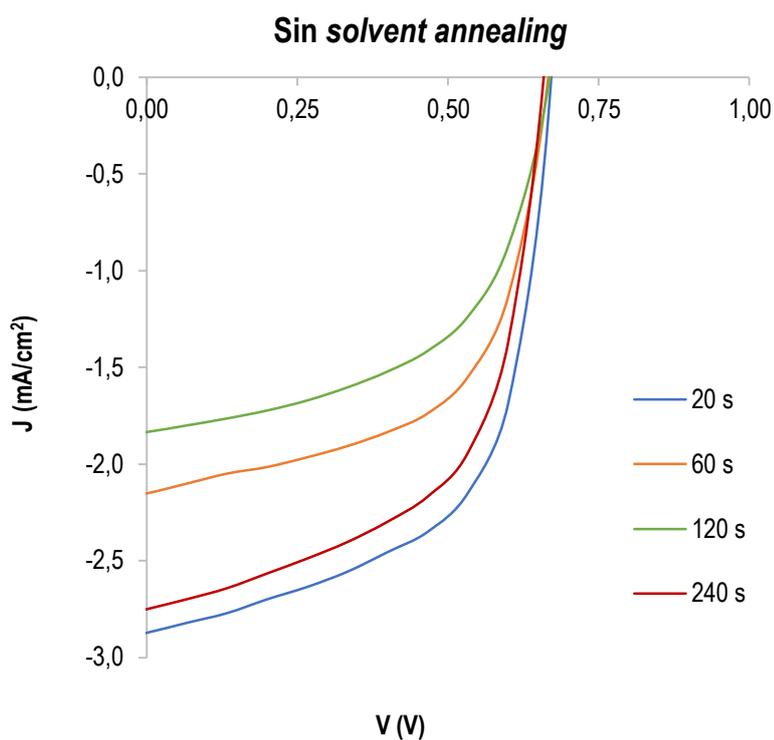


Figura 35.- Característica J-V de las células para distintos tiempos de *spin coating* sin *solvent annealing*.

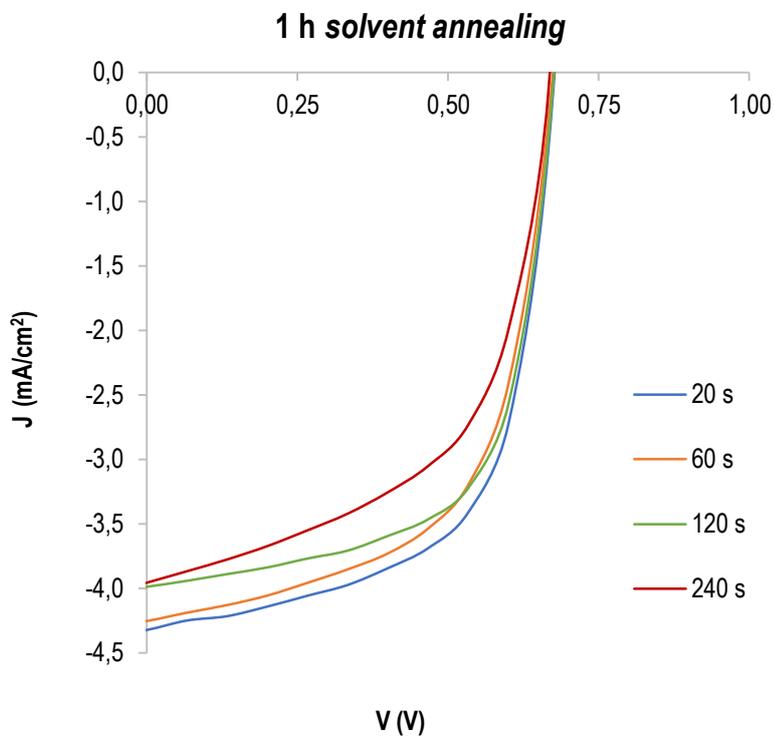


Figura 36.- Característica J-V de las células para distintos tiempos de *spin coating* y 1 h de *solvent annealing*.



Al inicio de este apartado se ha comentado que el tiempo de *spin coating* está relacionado con la cantidad de disolvente evaporado durante el proceso. Además, este también influye sobre el espesor y la homogeneidad de la capa depositada y, por tanto, en su morfología. Por estos motivos, el tiempo de *spin coating* ha de ser lo suficientemente corto para que el sustrato permanezca húmedo tras el proceso de deposición, de lo contrario el *solvent annealing* no será efectivo, y lo suficientemente largo para garantizar la homogeneidad de la capa activa <sup>33</sup>.

En la Tabla 7, que recoge los resultados de las muestras sometidas a distintos tiempos de *spin coating* sin *solvent annealing*, se puede apreciar que el PCE, el FF, la  $J_{SC}$  y la  $J_{mpp}$  disminuyen conforme aumenta el tiempo de *spin coating* entre 20-120 s. En este mismo intervalo de tiempo la resistencia en serie y la resistencia en paralelo aumentan. El incremento de  $R_s$  justifica la pérdida de fotocorriente y FF, mientras que el de  $R_{sh}$  indica que se ha producido una reducción de los fenómenos de recombinación de la carga. El valor de  $R_s$  se incrementa en un 20,5 % cuando el tiempo de *spin coating* cambia de 20 a 60 s y un 43,8 % cuando cambia de 60 a 120 s. La variación del valor de  $R_{sh}$  es menor: tan sólo se ve incrementado un 17,7 % de 20 a 60 s y un 25,9 % de 60 a 120 s. En cuanto a los voltajes característicos ( $V_{OC}$  y  $V_{mpp}$ ) apenas se advierte diferencia.

Podría pensarse que un aumento del tiempo de *spin coating* redujese la movilidad de los polímeros (al no tener prácticamente disolvente en el que moverse), lo que impediría la formación de dominios poliméricos de alta pureza y limitaría la fotocorriente. Sin embargo, los datos experimentales no encajan con esta teoría pues la célula fabricada con un tiempo de *spin coating* de 240 s rompe con ella inexplicablemente.

Estos resultados varían considerablemente tras someter las células a 1 h de *solvent annealing*. Este tratamiento parece tener un efecto homogeneizador sobre las células pues la mayoría de los parámetros no se ven prácticamente afectados por el tiempo de *spin coating* a excepción de la  $R_{sh}$  y de la célula cuya deposición duró 240 s. Este efecto puede observarse claramente en las gráficas de las Figuras 35 y 36, donde se aprecia cómo las curvas correspondientes a distintos tiempos de *spin coating* se solapan tras 1 h de *solvent annealing* y se separan en ausencia de este.

El *solvent annealing* parece favorecer a las células fabricadas con un tiempo de *spin coating* bajo: las de mayores eficiencias y factores de llenado se corresponden con un tiempo de *spin coating* de 20 s y 120 s (PCE a 20 s = 1,82 %; FF a 120 s = 64,6 %). De nuevo, los resultados de la célula fabricada con un tiempo de *spin coating* de 240 s se salen de la tendencia marcada por el resto. Su PCE, FF,  $J_{SC}$ ,  $J_{mpp}$  y  $R_{sh}$  son inferiores a los



de las otras células, lo que denota un empeoramiento de su calidad. El valor de su  $R_s$  se mantiene similar al resto, al igual que los voltajes a circuito abierto y en el punto de máxima potencia.

En un futuro sería conveniente repetir todos estos experimentos, en especial, el correspondiente a un tiempo de *spin coating* de 240 s, para comprobar la tendencia anterior y confirmar los resultados obtenidos.

### 4.2.3. EFECTO DEL TIEMPO DE SOLVENT ANNEALING

Con el objetivo de llevar a cabo el tratamiento de *solvent annealing* se introdujeron las muestras en una atmósfera saturada de o-DCB durante un determinado tiempo, transcurrido el cual se depositaron los contactos metálicos y se caracterizaron.

Los resultados que se resumen en la Tabla 9 corresponden a células que no fueron sometidas a ningún tratamiento térmico anterior o posterior a la deposición del Al y que no contenían DIO en su composición. Los únicos parámetros de síntesis que las diferencian son el tiempo de *spin coating* y la duración del *solvent annealing*. Por este motivo, se observa que la Tabla 9 se encuentra dividida en 4 regiones correspondientes a los 4 tiempos de *spin coating* estudiados. Para cada uno de ellos se fabricaron dos células idénticas: una de ellas se guardó durante 1 h bajo una atmósfera de o-DCB (ver Figura 23) y la otra se introdujo en una cámara de vacío donde se llevó a cabo la evaporación de los contactos metálicos inmediatamente después de la deposición de la capa activa.

Como es posible apreciar en los datos de la Tabla 9, el PCE, la  $J_{sc}$  y la  $J_{mpp}$  de todas las células aumentan tras someterlas a un tratamiento de 1 h en atmósfera de disolvente. El máximo valor de PCE se encuentra para un tiempo de *spin coating* de 20 s, tal y como se comentó en el apartado anterior (1,82 %). Los valores de la  $J_{sc}$  y la  $J_{mpp}$  para 20 s de *spin coating* se incrementan en un 50 % tras el *solvent annealing*; para un tiempo de 60 s el incremento de ambas densidades es prácticamente del 100 %, es decir, su valor se duplica tras el tratamiento; para 120 s la realización del *solvent annealing* durante 1 h provoca que el valor de las densidades resulte entre 2,18 y 2,28 veces mayor que el inicial; y para 240 s el incremento en ambos parámetros no supera el 45 %.

El aumento de las densidades de corriente coincide con una disminución de la resistencia en serie de todas las células. Esto puede atribuirse a la formación de dominios



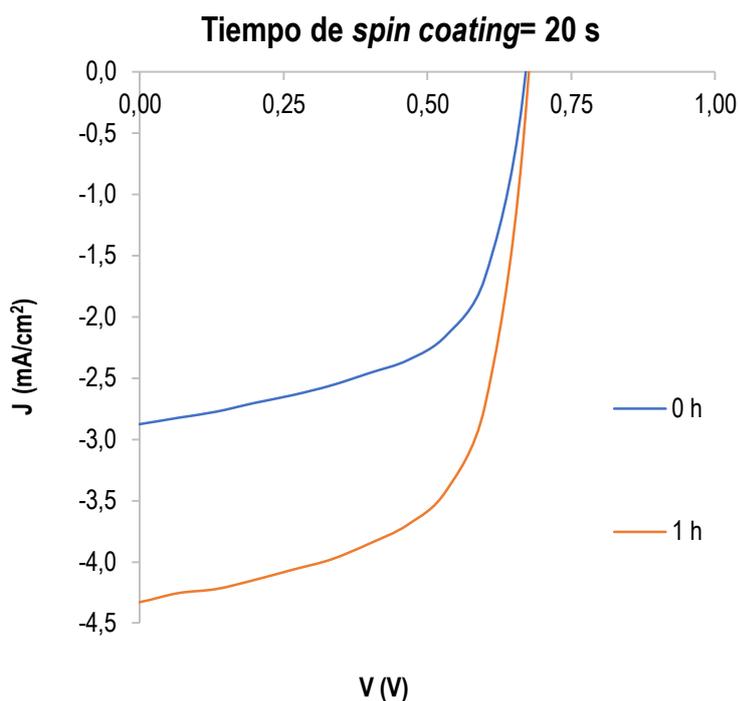
de alta pureza del PDPP3T mal interconectados: la pureza de los dominios contribuye al aumento de la densidad de corriente; y la mala interconexión entre ellos genera caminos de difusión cortos, lo que provoca un descenso de  $R_s$ . Además, la  $R_{sh}$  experimenta un descenso en todos los casos, lo que podría estar asociado a un incremento de los fenómenos de recombinación de la carga. Esto provocaría una disminución de la densidad de corriente de las células, hecho que no se observa en los resultados probablemente debido a que el efecto de  $R_{sh}$  sobre la densidad de corriente no es tan importante como el de  $R_s$ .

En prácticamente todos los casos el *solvent annealing* no modifica el voltaje en circuito abierto y en el punto de máxima potencia. No ocurre lo mismo con el FF, que aumenta ligeramente tras el tratamiento a excepción de la célula cuya deposición se prolongó hasta 240 s, en la que el FF se mantiene.

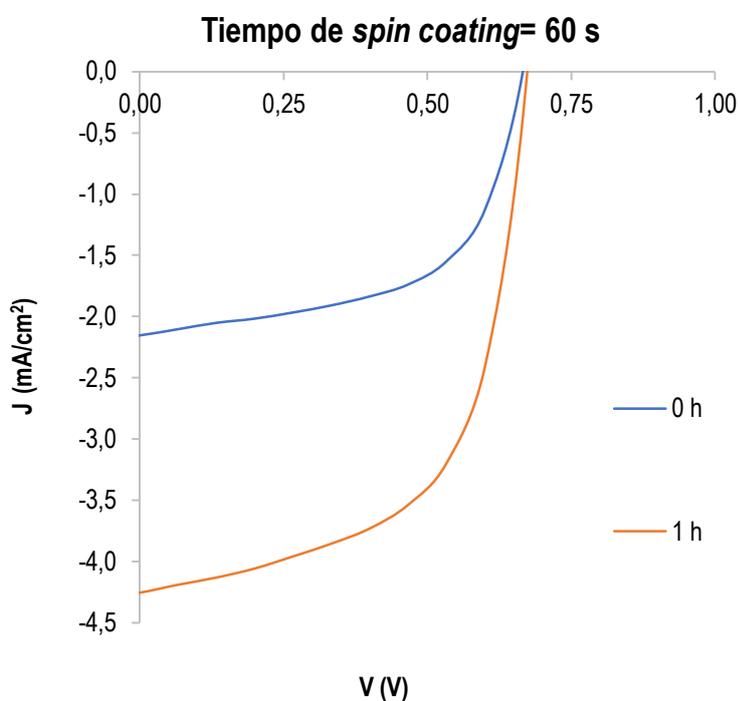
En las Figuras 37-40 se muestran las características J-V de las distintas OSCs fabricadas. En todas se observa un desplazamiento vertical de la curva que se corresponde con el aumento de la densidad de la fotocorriente generada. También se puede apreciar que el  $V_{OC}$  no varía (corte de las curvas con el eje de abscisas), ni tampoco la morfología de la curva.

Tabla 9.- Resultados de los experimentos para el estudio del tiempo de *solvent annealing*.

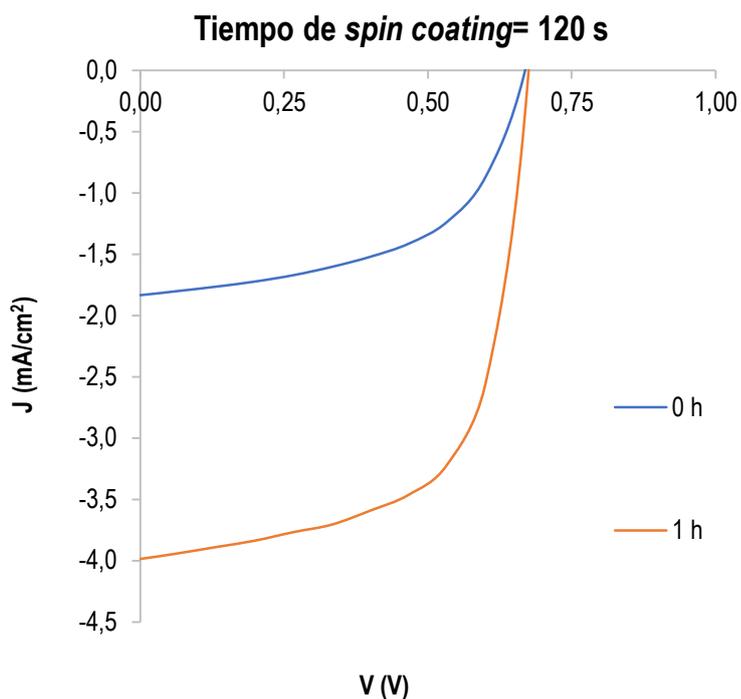
| TIEMPO SPIN COATING= 20 s  |               |                          |                       |      |      |                 |                       |                  |                       |                      |                      |
|----------------------------|---------------|--------------------------|-----------------------|------|------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Fecha                      | Nombre célula | Tiempo Solvent Annealing | Área célula           | PCE  | FF   | V <sub>oc</sub> | J <sub>sc</sub>       | V <sub>mpp</sub> | J <sub>mpp</sub>      | R <sub>s</sub>       | R <sub>sh</sub>      |
| -                          | -             | (h)                      | (m <sup>2</sup> )     | (%)  | (%)  | (V)             | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (V)              | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) |
| 16/06/15                   | ROSC4B        | 0                        | 1,80·10 <sup>-5</sup> | 1,15 | 59,8 | 0,667           | -2,87                 | 0,533            | -2,15                 | 14,5                 | 1362,3               |
| 03/06/15                   | ROSC1C        | 1                        | 1,50·10 <sup>-5</sup> | 1,82 | 63,2 | 0,667           | -4,33                 | 0,533            | -3,42                 | 11,9                 | 1378,8               |
| TIEMPO SPIN COATING= 60 s  |               |                          |                       |      |      |                 |                       |                  |                       |                      |                      |
| Fecha                      | Nombre célula | Tiempo Solvent Annealing | Área célula           | PCE  | FF   | V <sub>oc</sub> | J <sub>sc</sub>       | V <sub>mpp</sub> | J <sub>mpp</sub>      | R <sub>s</sub>       | R <sub>sh</sub>      |
| -                          | -             | (h)                      | (m <sup>2</sup> )     | (%)  | (%)  | (V)             | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (V)              | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) |
| 16/06/15                   | ROSC3B        | 0                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 0,83 | 57,6 | 0,667           | -2,15                 | 0,533            | -1,55                 | 18,2                 | 1656,0               |
| 26/06/15                   | ROSC1B        | 1                        | 1,80·10 <sup>-5</sup> | 1,71 | 60,2 | 0,667           | -4,25                 | 0,533            | -3,20                 | 14,4                 | 1288,7               |
| TIEMPO SPIN COATING= 120 s |               |                          |                       |      |      |                 |                       |                  |                       |                      |                      |
| Fecha                      | Nombre célula | Tiempo Solvent Annealing | Área célula           | PCE  | FF   | V <sub>oc</sub> | J <sub>sc</sub>       | V <sub>mpp</sub> | J <sub>mpp</sub>      | R <sub>s</sub>       | R <sub>sh</sub>      |
| -                          | -             | (h)                      | (m <sup>2</sup> )     | (%)  | (%)  | (V)             | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (V)              | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) |
| 16/06/15                   | ROSC2A        | 0                        | 2,70·10 <sup>-5</sup> | 0,66 | 53,9 | 0,667           | -1,83                 | 0,467            | -1,41                 | 32,4                 | 2236,2               |
| 26/06/15                   | ROSC2A        | 1                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 1,72 | 64,6 | 0,667           | -3,99                 | 0,533            | -3,22                 | 14,5                 | 1662,1               |
| TIEMPO SPIN COATING= 240 s |               |                          |                       |      |      |                 |                       |                  |                       |                      |                      |
| Fecha                      | Nombre célula | Tiempo Solvent Annealing | Área célula           | PCE  | FF   | V <sub>oc</sub> | J <sub>sc</sub>       | V <sub>mpp</sub> | J <sub>mpp</sub>      | R <sub>s</sub>       | R <sub>sh</sub>      |
| -                          | -             | (h)                      | (m <sup>2</sup> )     | (%)  | (%)  | (V)             | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (V)              | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) |
| 19/06/15                   | ROSC4B        | 0                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 1,03 | 56,4 | 0,667           | -2,75                 | 0,533            | -1,94                 | 17,7                 | 1288,6               |
| 26/06/15                   | ROSC3C        | 1                        | 1,80·10 <sup>-5</sup> | 1,46 | 55,3 | 0,667           | -3,96                 | 0,533            | -2,74                 | 15,0                 | 819,4                |



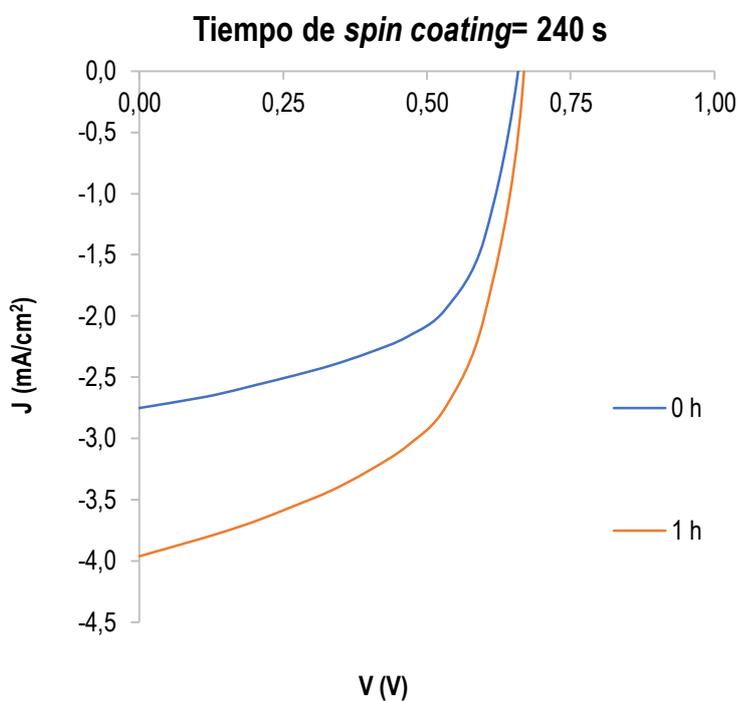
**Figura 37.-** Característica J-V de las células para distintos tiempos de *solvent annealing* con 20 s de *spin coating*.



**Figura 38.-** Característica J-V de las células para distintos tiempos de *solvent annealing* con 60 s de *spin coating*.



**Figura 39.-** Característica J-V de las células para distintos tiempos de *solvent annealing* con 120 s de *spin coating*.



**Figura 40.-** Característica J-V de las células para distintos tiempos de *solvent annealing* con 240 s de *spin coating*.



#### 4.2.4. EFECTO DE LA ADICIÓN DE DIYODOOCTANO A LA MEZCLA DE PDPP3T/PC<sub>60</sub>BM

Para estudiar el efecto de la adición de diyodooctano sobre los parámetros característicos de las OSCs, se preparó una disolución de PDPP3T y PC<sub>60</sub>BM con una concentración de DIO de 2,5% v/v. El aditivo se añadió justo antes de realizar la deposición de la disolución de la capa activa, tal y como recomendó el fabricante del polímero de bajo gap energético. La duración de la deposición de la capa activa en el equipo de *spin coating* fue de 20 s para unas y 120 s para otras. Además, para completar el estudio se decidió someter algunas de las células a un tratamiento de *solvent annealing* durante 1 h.

En la Tabla 10 se resumen los valores de los parámetros característicos de las OSCs fabricadas y los calculados para las resistencias en serie y en paralelo de estas. De forma complementaria a los datos de la Tabla 10, se exponen en las Figuras 41 y 42 las características J-V de todas las células sin *solvent annealing* y tras 1 h de *solvent annealing*, respectivamente.

Los resultados obtenidos en este estudio concuerdan en su totalidad con el realizado por S. Venkatesan en 2014<sup>16</sup>. En él, S. Venkatesan analizó el efecto de la adición de distintos reactivos químicos en la nanomorfología y el transporte de la carga de OSCs con una capa activa formada por una mezcla de PDPP3T y PC<sub>60</sub>BM. Esta se modificó mediante la adición de diferentes aditivos comúnmente utilizados en la fabricación de OSCs con heterounión dispersa: 1-cloronaftaleno (CN), 1,8-diyodooctano (DIO) y 1,8-octanoditiol (ODT).

Los aditivos anteriores disuelven muy bien al polímero aceptor (derivado del fullereno) pero no al donador, lo que permite crear agregados con fases más cristalinas (dominios). Cuanto mayor sea la cristalinidad de la capa activa, mayor será su rugosidad y la fotocorriente generada.

Los resultados que S. Venkatesan obtuvo del análisis que realizó sobre las capas activas mediante microscopía electrónica de transmisión de energías filtradas (*Energy Filtered Transmission Electron Microscopy*, EFTEM) le permitieron establecer que la adición de DIO a la disolución de PDPP3T y PC<sub>60</sub>BM mejoró la pureza de los dominios formados por cada polímero. Esto resultó en un aumento de la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), que también se observa en los resultados expuestos en la Tabla 10.



S. Venkatesan también concluyó –a partir de un análisis de la fotocorriente generada– que la recolección de carga fue más rápida en las películas sintetizadas con CN y DIO que en el caso de las fabricadas con ODT. Esto se atribuyó a la gran interconexión de los pequeños dominios formados en el caso del ODT, lo que resultó en extensos caminos que conllevaron el aumento del tiempo de recolección de la carga. Este tipo de matrices interconectadas favorece que la carga se escape de la interfase polímero donador-aceptor y se reduzca su recombinación, en detrimento de largos tiempos de transporte y recolección.

Además se comprobó que la longitud de los dominios del polímero donador es del orden de la longitud de difusión de los excitones, por lo que parece ser que el tamaño de los dominios no tiene efectos significativos sobre el valor de la densidad de corriente. No obstante, el tamaño de los dominios sí puede afectar al valor del  $V_{oc}$  y del FF. En los experimentos realizados durante este trabajo, no se aprecian cambios significativos en el  $V_{oc}$  pero sí en el FF, que disminuye con la adición de DIO a la disolución de capa activa. Esto es resultado de un claro empeoramiento del transporte de la carga y de los fenómenos de recombinación, que se ve reflejado en el aumento de las resistencias en serie y la disminución de las resistencias en paralelo; efectos que también se pueden observar en todos los casos de la Tabla 9.

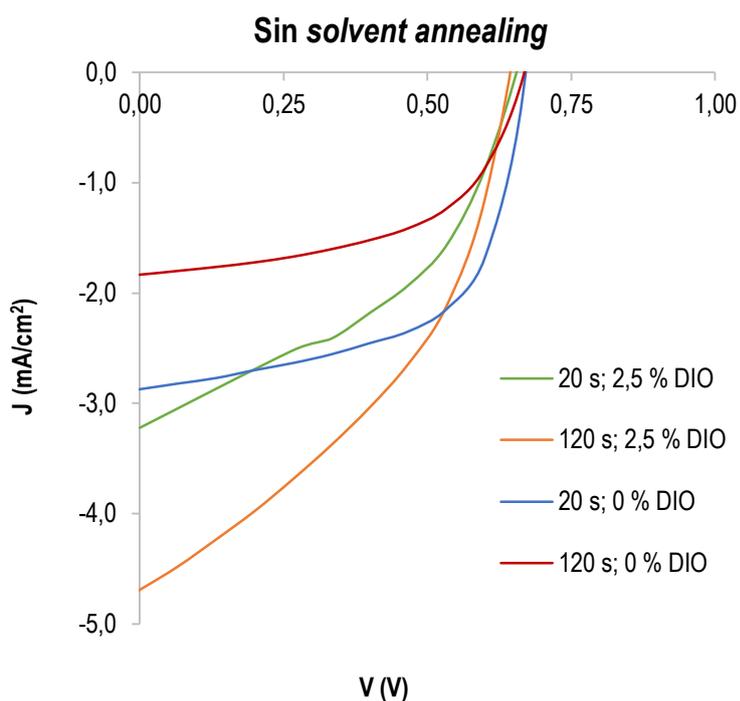
Otro de los fenómenos observados es la disminución y aumento del PCE de la célula al añadir DIO con y sin *solvent annealing*. Para un tiempo de *spin coating* de 20 s sin *solvent annealing*, el PCE de la célula decrece desde 1,15 % hasta 0,90 % mientras que para 1 h de *solvent annealing* el PCE aumenta desde 1,82 % a 1,84 % (valor máximo de PCE de todos los experimentos realizados a lo largo de la investigación). Todo lo contrario ocurre para una célula cuyo tiempo de deposición de la capa activa fue de 120 s: sin *solvent annealing* el PCE aumenta de 0,66 % a 1,23 % y tras 1 h de *solvent annealing* el PCE disminuye de 1,72 % a 0,90 %.

La adición de DIO también altera la morfología de las curvas J-V. En prácticamente todos los casos la curva tiende a aplanarse y se desplaza verticalmente hacia densidades de corriente más negativas. Estos fenómenos se observan con mayor claridad en las curvas correspondientes a las células sometidas a 1 h de *solvent annealing*.

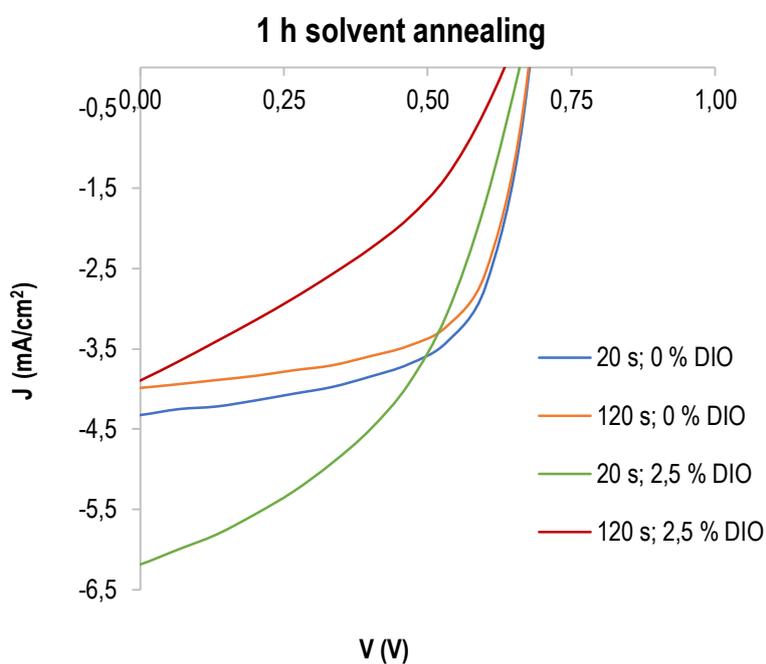


Tabla 10.- Resultados de los experimentos para el estudio del efecto de la adición de DIO.

| Fecha    | Nombre célula | Tiempo Spin Coating | DIO     | Tiempo Solvent Annealing | Área célula           | PCE  | FF   | V <sub>OC</sub> | J <sub>SC</sub>       | V <sub>mpp</sub> | J <sub>mpp</sub>      | R <sub>s</sub>       | R <sub>sh</sub>      |
|----------|---------------|---------------------|---------|--------------------------|-----------------------|------|------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| -        | -             | (s)                 | (% v/v) | (h)                      | (m <sup>2</sup> )     | (%)  | (%)  | (V)             | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (V)              | (mA/cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) | (Ω·cm <sup>2</sup> ) |
| 16/06/15 | ROSC4B        | 20                  | 0       | 0                        | 1,80·10 <sup>-5</sup> | 1,15 | 59,8 | 0,667           | -2,87                 | 0,533            | -2,15                 | 14,5                 | 1362,3               |
| 25/06/15 | ROSC1A        | 20                  | 2,5     | 0                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 0,90 | 41,9 | 0,667           | -3,22                 | 0,467            | -1,93                 | 37,8                 | 773,4                |
| 03/06/15 | ROSC1C        | 20                  | 0       | 1                        | 1,50·10 <sup>-5</sup> | 1,82 | 63,2 | 0,667           | -4,33                 | 0,533            | -3,42                 | 11,9                 | 1378,8               |
| 23/06/15 | ROSC1A        | 20                  | 2,5     | 1                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 1,84 | 44,6 | 0,667           | -6,19                 | 0,467            | -3,94                 | 31,5                 | 478,1                |
| 16/06/15 | ROSC2A        | 120                 | 0       | 0                        | 2,70·10 <sup>-5</sup> | 0,66 | 53,9 | 0,667           | -1,83                 | 0,467            | -1,41                 | 32,4                 | 2236,2               |
| 30/06/15 | ROSC5A        | 120                 | 2,5     | 0                        | 1,80·10 <sup>-5</sup> | 1,23 | 39,4 | 0,667           | -4,69                 | 0,467            | -2,64                 | 21,3                 | 378,3                |
| 26/06/15 | ROSC2A        | 120                 | 0       | 1                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 1,72 | 64,6 | 0,667           | -3,99                 | 0,533            | -3,22                 | 14,5                 | 1662,1               |
| 30/06/15 | ROSC9A        | 120                 | 2,5     | 1                        | 2,10·10 <sup>-5</sup> | 0,90 | 38,6 | 0,600           | -3,90                 | 0,400            | -2,26                 | 55,2                 | 298,4                |



**Figura 41.-** Característica J-V de las células con y sin DIO (2,5% v/v) con 20 s y 120 s de *spin coating* sin *solvent annealing*.



**Figura 42.-** Característica J-V de las células con y sin DIO (2,5% v/v) con 20 s y 120 s de *spin coating* y 1h de *solvent annealing*.



### 4.3. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el efecto de la temperatura del tratamiento térmico, de la duración del proceso de *spin coating* y del *solvent annealing* y de la adición de DIO sobre los parámetros característicos de OSCs fabricadas con un polímero de bajo gap energético: el PDPP3T.

Parte de las células fabricadas se sometieron a un tratamiento térmico durante 5 minutos. La temperatura de este fue en el primer caso de 120 °C y en el segundo de 80 °C. Esta variación permitió estudiar el efecto de la temperatura del *thermal annealing* sobre la célula cuyos valores de PCE, FF y densidades de corriente de cortocircuito y en el punto de máxima potencia disminuyeron tras el tratamiento. A excepción del FF, el resto de parámetros vieron reducido su valor de una forma más acusada con una temperatura del *thermal annealing* de 120 °C. El  $V_{OC}$  y el  $V_{mpp}$ , prácticamente no se vieron afectados por el tratamiento. Por el contrario, las resistencias en serie y en paralelo,  $R_s$  y  $R_{sh}$ , experimentaron un ascenso y un descenso respectivamente tras el mismo. Estos fueron más importantes a 80 °C que a 120 °C. Se cree que el aumento de  $R_s$  se debió al incremento de la cristalinidad de la capa activa y a la formación de dominios pequeños muy interconectados. La disminución del PCE debido a que el *thermal annealing* se realizó tras la deposición de los contactos metálicos se atribuye a: 1) un proceso de inter-difusión en la interfase del ánodo y la capa activa; 2) a que la difusión del polímero donador y aceptor se vea modificada debido a que el volumen libre de la interfase es diferente si esta está en contacto con nitrógeno o con el metal; y 3) a una posible delaminación del ánodo metálico.

En cuanto a la duración del proceso de *spin coating*, cabe destacar que los valores del PCE, el FF, la  $J_{SC}$  y la  $J_{mpp}$  disminuyeron al aumentar el tiempo de *spin coating* entre 20-120 s. El valor de la  $R_s$  y la  $R_{sh}$  aumentó en todos los casos con el tiempo. El incremento de esta última justificó la subida de fotocorriente generada. Podría pensarse que un aumento del tiempo de *spin coating* podría reducir la movilidad de los polímeros (al no tener prácticamente disolvente en el que moverse), lo que impediría la formación de dominios poliméricos de alta pureza y limitaría la fotocorriente. Sin embargo, la célula fabricada con un tiempo de *spin coating* de 240 s se sale de la tendencia y no encaja en dicha teoría. Por esto sería conveniente repetir este último experimento tal y como se recomienda en el siguiente apartado. Finalmente, se observa que tras 1 h de *solvent annealing* los valores



de la mayoría de los parámetros se homogenizan y no se ven prácticamente afectados por el tiempo de *spin coating* (a excepción de la  $R_{sh}$  y de la célula cuya deposición duró 240 s).

La realización del tratamiento en atmósfera de disolvente (*solvent annealing*) supuso en todos los casos un aumento del PCE y de las densidades de corriente de las células fotovoltaicas. El FF mejoró en todos los casos menos para un tiempo de 240 s, en el que se mantiene. Los valores de las  $R_s$  y las  $R_{sh}$  descienden lo que podría deberse a la formación de dominios mal conectados (que agilizan la recolección de la carga) y a la aparición de barreras que favorezcan la recombinación de la carga.

La adición de DIO a la disolución de PDPP3T y PC<sub>60</sub>BM mejoró la pureza de los dominios formados por cada polímero, lo que resultó en un aumento de la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ). En todos los casos el  $V_{oc}$  no se vio afectado pero sí el FF, que disminuyó significativamente con el aditivo debido a la formación de dominios de pequeño tamaño interconectados, lo que provocó el ascenso de la resistencia en serie y el descenso de la resistencia en paralelo. La adición de DIO también alteró la morfología de las curvas J-V. En casi todos los casos la curva tendió a aplanarse y se desplazó verticalmente hacia densidades de corriente más negativas. Estos fenómenos se observan con mayor claridad en las curvas correspondientes a las células sometidas a 1 h de *solvent annealing*. Para un tiempo de *spin coating* de 20 s sin *solvent annealing*, el PCE de la célula decreció mientras que para 1 h de *solvent annealing* el PCE aumentó. Todo lo contrario ocurrió para una célula cuyo tiempo de deposición de la capa activa fue de 120 s.

Con todo, el valor de máxima eficiencia en la conversión de potencia (1,84 %) se obtuvo para el experimento cuya duración del proceso de *spin coating* y *solvent annealing* fue de 20 s y 1 h, respectivamente y cuya disolución de capa activa contenía un 2,5 % en volumen de DIO. En dicho caso no se sometió a la célula a un tratamiento térmico ni antes ni después de la deposición de los contactos metálicos.

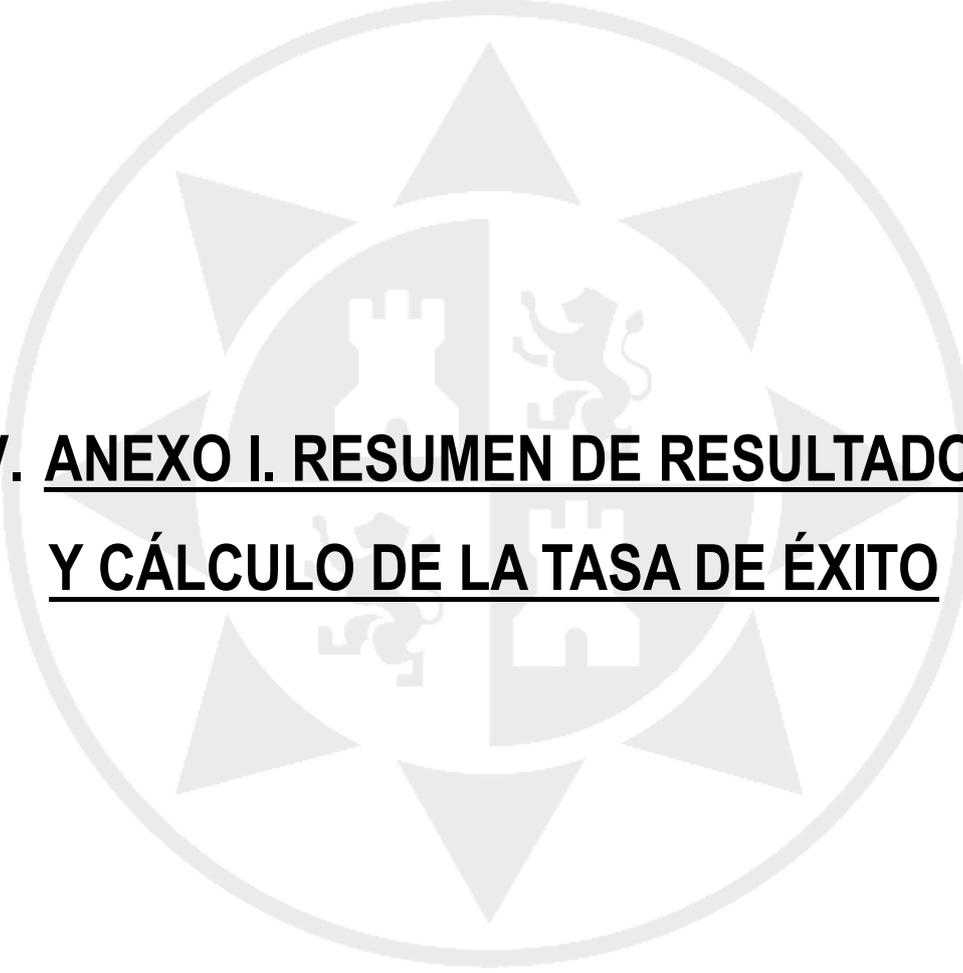


## 4.4. TRABAJO FUTURO

Para corroborar los resultados obtenidos y comprender al máximo todos los fenómenos que ocurren al modificar los parámetros estudiados en esta investigación, sería conveniente realizar las siguientes tareas:

1. Repetir el tratamiento térmico antes de la deposición de los contactos metálicos y a varias temperaturas (menores de 100 °C) y tiempos.
2. Repetir todos los experimentos del estudio del tiempo de *spin coating*, en especial el de la célula cuyo tiempo de *spin coating* fue de 240 s para comprobar si sus resultados siguen fuera de la tendencia del resto.
3. Ampliar la duración del *solvent annealing* para estudiar en mayor profundidad los efectos de este tratamiento sobre las OSCs.
4. Continuar los estudios con DIO con un tiempo de *spin coating* de 20 s con el objetivo de intentar mejorar el PCE. Complementarlos con un tratamiento térmico antes de la deposición de los contactos metálicos.
5. Ampliar el número de puntos medidos para la elaboración de las curvas J-V y para comprobar si las diferencias de potencial registradas varían en función de los parámetros modificados o no.





**V. ANEXO I. RESUMEN DE RESULTADOS**  
**Y CÁLCULO DE LA TASA DE ÉXITO**





En la siguiente tabla se resumen las características de los experimentos con un PCE superior a 0,1 %.

**Tabla 11.-** Resumen de los experimentos con un PCE superior a 0,1 %.

| Fecha    | Nombre sustrato | Nombre célula | PEDOT         | Volumen de capa activa | DIO     | Tiempo <i>Spin Coating</i> | Tiempo <i>Solvent Annealing</i> | Área célula          | PCE máx. | FF   |
|----------|-----------------|---------------|---------------|------------------------|---------|----------------------------|---------------------------------|----------------------|----------|------|
| -        | -               | -             | -             | ( $\mu\text{l}$ )      | (% v/v) | (s)                        | (h)                             | ( $\text{m}^2$ )     | (%)      | (%)  |
| 19/02/15 | ROSC1           | B             | Sigma Aldrich | 80                     | 0       | 20                         | 1                               | $9,00 \cdot 10^{-6}$ | 1,24     | 55,4 |
| 25/02/15 | ROSC1           | A             |               |                        | 0       | 20                         | 1                               | $9,00 \cdot 10^{-6}$ | 1,57     | 51,3 |
| 25/02/15 | ROSC3           | C             |               |                        | 0       | 60                         | 1                               | $6,00 \cdot 10^{-6}$ | 1,79     | 57,5 |
| 04/03/15 | ROSC3           | A             |               |                        | 0       | 60                         | 1                               | $6,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,31     | 30,9 |
| 17/03/15 | ROSC1           | A             |               |                        | 0       | 60                         | 2                               | $9,00 \cdot 10^{-6}$ | 1,84     | 47,4 |
| 17/03/15 | ROSC2           | A             |               |                        | 0       | 120                        | 2                               | $1,20 \cdot 10^{-5}$ | 1,13     | 46,9 |
| 28/05/15 | ROSC1           | A             | Heraeus       |                        | 0       | 60                         | 2                               | $9,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,57     | 43,6 |
| 03/06/15 | ROSC1           | C             |               |                        | 0       | 20                         | 1                               | $1,50 \cdot 10^{-5}$ | 1,82     | 63,2 |
| 03/06/15 | ROSC2           | B             |               |                        | 0       | 120                        | 1                               | $1,50 \cdot 10^{-5}$ | 1,16     | 63,4 |
| 16/06/15 | ROSC1           | A             |               |                        | 0       | 240                        | 0                               | $2,40 \cdot 10^{-5}$ | 1,02     | 54,2 |
| 16/06/15 | ROSC2           | A             |               |                        | 0       | 120                        | 0                               | $2,70 \cdot 10^{-5}$ | 0,66     | 53,9 |
| 16/06/15 | ROSC3           | B             |               |                        | 0       | 60                         | 0                               | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,83     | 57,6 |
| 16/06/15 | ROSC4           | B             |               |                        | 0       | 20                         | 0                               | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 1,15     | 59,8 |
| 19/06/15 | ROSC1           | A             |               |                        | 0       | 20                         | 0                               | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 0,73     | 38,9 |
| 19/06/15 | ROSC2           | B             |               |                        | 0       | 60                         | 0                               | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 0,75     | 51,3 |
| 19/06/15 | ROSC4           | B             |               |                        | 0       | 240                        | 0                               | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 1,03     | 56,4 |
| 23/06/15 | ROSC1           | A             |               |                        | 2,5     | 20                         | 1                               | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 1,84     | 44,6 |
| 23/06/15 | ROSC2           | B             |               |                        | 2,5     | 120                        | 1                               | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,90     | 41,6 |



**Tabla 11.-** Resumen de los experimentos con un PCE superior a 0,1 % (continuación).

| Fecha    | Nombre sustrato | Nombre célula | PEDOT   | Volumen de capa activa | DIO     | Tiempo Spin Coating | Tiempo Solvent Annealing | Área célula          | PCE máx. | FF   |
|----------|-----------------|---------------|---------|------------------------|---------|---------------------|--------------------------|----------------------|----------|------|
| -        | -               | -             | -       | ( $\mu$ l)             | (% v/v) | (s)                 | (h)                      | ( $m^2$ )            | (%)      | (%)  |
| 23/06/15 | ROSC3           | D             | Heraeus | 80                     | 0       | 240                 | 1                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 0,25     | 38,4 |
| 23/06/15 | ROSC4           | C             |         |                        | 0       | 240                 | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,73     | 50,2 |
| 23/06/15 | ROSC5           | D             |         |                        | 0       | 240                 | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,11     | 42,7 |
| 24/06/15 | ROSC1           | A             |         |                        | 2,5     | 20                  | 0                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,85     | 36,1 |
| 24/06/15 | ROSC2           | A             |         |                        | 2,5     | 120                 | 0                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,14     | 36,4 |
| 24/06/15 | ROSC5           | A             |         |                        | 0       | 120                 | 0                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 0,54     | 50,3 |
| 25/06/15 | ROSC1           | A             |         |                        | 2,5     | 20                  | 0                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,90     | 41,9 |
| 25/06/15 | ROSC2           | C             |         |                        | 2,5     | 120                 | 0                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,64     | 39,1 |
| 25/06/15 | ROSC3           | B             |         |                        | 0       | 20                  | 0                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 1,04     | 59,6 |
| 25/06/15 | ROSC4           | C             |         |                        | 0       | 60                  | 0                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,60     | 54,2 |
| 25/06/15 | ROSC6           | A             |         |                        | 2,5     | 120                 | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,45     | 39,9 |
| 25/06/15 | ROSC7           | D             |         |                        | 0       | 240                 | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,16     | 28,1 |
| 25/06/15 | ROSC8           | B             |         |                        | 0       | 60                  | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,44     | 30,5 |
| 26/06/15 | ROSC1           | B             |         |                        | 0       | 60                  | 1                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 1,71     | 60,2 |
| 26/06/15 | ROSC2           | A             |         |                        | 0       | 120                 | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 1,72     | 64,6 |
| 26/06/15 | ROSC3           | C             |         |                        | 0       | 240                 | 1                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 1,46     | 55,3 |



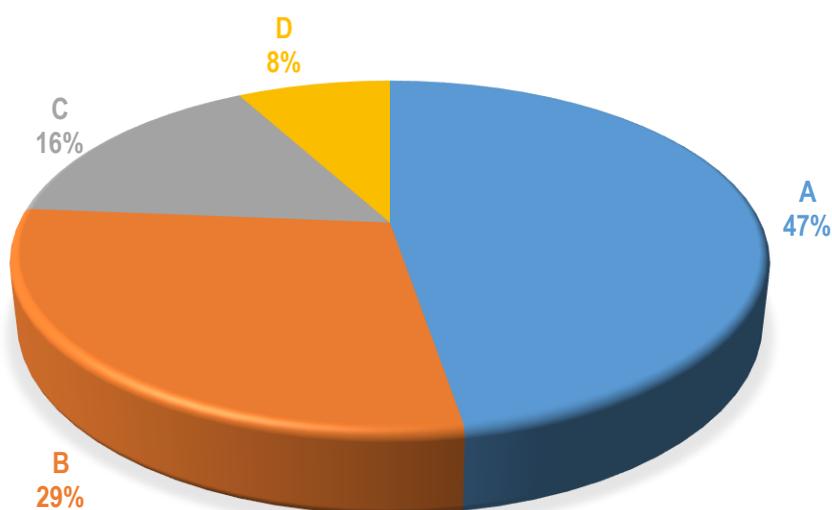
Tabla 11.- Resumen de los experimentos con un PCE superior a 0,1 % (continuación).

| Fecha    | Nombre sustrato | Nombre célula | PEDOT   | Volumen de capa activa | DIO     | Tiempo Spin Coating | Tiempo Solvent Annealing | Área célula          | PCE máx. | FF   |
|----------|-----------------|---------------|---------|------------------------|---------|---------------------|--------------------------|----------------------|----------|------|
| -        | -               | -             | -       | ( $\mu$ l)             | (% v/v) | (s)                 | (h)                      | ( $m^2$ )            | (%)      | (%)  |
| 26/06/15 | ROSC4           | B             | Heraeus | 80                     | 2,5     | 20                  | 1                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 1,82     | 44,8 |
| 30/06/15 | ROSC2           | A             |         |                        | 0       | 240                 | 0                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 0,32     | 36,5 |
| 30/06/15 | ROSC5           | A             |         |                        | 2,5     | 120                 | 0                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 1,23     | 39,4 |
| 30/06/15 | ROSC6           | A             |         |                        | 0       | 60                  | 1                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 1,15     | 52,9 |
| 30/06/15 | ROSC7           | B             |         |                        | 0       | 240                 | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,93     | 49,4 |
| 30/06/15 | ROSC8           | C             |         |                        | 2,5     | 20                  | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,14     | 30,4 |
| 30/06/15 | ROSC9           | A             |         |                        | 2,5     | 120                 | 1                        | $2,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,90     | 38,6 |
| 30/06/15 | ROSC10          | A             |         |                        | 2,5     | 120                 | 1                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 0,65     | 36,1 |
| 30/06/15 | ROSC12          | A             |         |                        | 0       | 60                  | 2                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 0,42     | 32,3 |
| 30/06/15 | ROSC13          | A             |         |                        | 0       | 60                  | 2                        | $1,80 \cdot 10^{-5}$ | 0,53     | 26,8 |



A partir de los datos presentados en la Tabla 11 se estimó el porcentaje de células con un PCE superior a 0,1 % situadas en cada una de las posiciones del sustrato de vidrio/ITO: A, B, C y D.

Como se puede apreciar en el siguiente gráfico, la gran mayoría de las células fabricadas con un PCE superior al 0,1 % estuvieron situadas en la posición A del sustrato (47 %). Un 29 % de las OSCs se posicionaron en B, un 16 % en C y un 8 % en D.



**Figura 43.-** Resultados del análisis de las posiciones en el sustrato de vidrio/ITO de las OSCs con un PCE superior al 0,1 %.

Además, también se analizó el porcentaje de experimentos que dieron lugar a un PCE comprendido entre distintos intervalos. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 44, donde se puede apreciar que el valor del PCE del 44% de las células de la Tabla 11 estuvo dentro del rango de 0,50-1,00 %. Un 24 % de las OSCs obtuvieron un PCE comprendido entre 0 y 0,50 %; un 21 % lo obtuvo entre un 1,00-1,10 %; y sólo un 13% de las OSCs consiguieron alcanzar un PCE superior a 1,50 %.

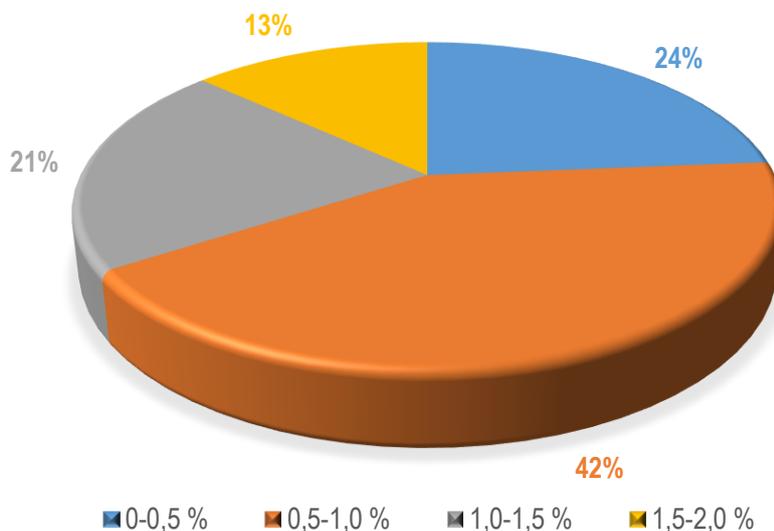


Figura 44.- Resultados del análisis del valor del PCE de las células.

Finalmente, se estimó la tasa de éxito del proceso de fabricación de OSCs mediante el procedimiento descrito en la memoria. Para ello se dividió el número total de células fabricadas (326) entre el número de células con un PCE superior al 0,1 % (Tabla 11: 38 células). Así, la tasa de éxito asociada a esta investigación ascendió a un 11,7 %, lo que significa que al menos 1 de cada 10 OSC fabricada obtuvo un PCE mínimo del 0,1 %.



The logo of the University of Zaragoza is a circular emblem. It features a central shield divided into four quadrants: top-left shows a castle tower, top-right shows a rampant lion, bottom-left shows a rampant lion, and bottom-right shows a castle tower. The shield is set against a background of eight triangular rays pointing outwards, all enclosed within a circular border.

**VI. GLOSARIO DE TÉRMINOS**





| ABREVIATURA/SÍMBOLO | CONCEPTO   | UNIDAD (S.I)     |
|---------------------|--|------------------|
| I                   | Corriente que circula por una célula fotovoltaica                            | A                |
| V                   | Voltaje entre los extremos de una célula fotovoltaica                        | V                |
| G                   | Irradiancia solar  | W/m <sup>2</sup> |
| I <sub>sc</sub>     | Fotocorriente o corriente de cortocircuito                                   | A                |
| V <sub>oc</sub>     | Voltaje en circuito abierto  | V                |
| I <sub>mpp</sub>    | Corriente en el punto de máxima potencia                                     | A                |
| V <sub>mpp</sub>    | Voltaje del punto de máxima potencia   | V                |
| J                   | Densidad de corriente  | A/m <sup>2</sup> |
| J <sub>sc</sub>     | Densidad de fotocorriente o densidad de corriente de cortocircuito           | A/m <sup>2</sup> |
| J <sub>mpp</sub>    | Densidad de corriente en el punto de máxima potencia                         | A/m <sup>2</sup> |
| I <sub>0</sub>      | Corriente de saturación, oscuridad, recombinación o túnel                    | A                |
| R <sub>s</sub>      | Resistencia en serie   | Ω                |
| R <sub>sh</sub>     | Resistencia en paralelo  | Ω                |
| β                   | Coefficiente de idealidad  | -                |
| k <sub>B</sub>      | Constante de Boltzman (1,38·10 <sup>-23</sup> J/K)                           | J/K              |
| q                   | Carga del electrón (1,602·10 <sup>-19</sup> C)                               | C                |
| T                   | Temperatura de trabajo de la célula solar                                    | K                |
| FF                  | Factor de llenado o <i>Fill Factor</i>                                       | %                |
| PCE                 | <i>Power Conversion Efficiency</i> / Eficiencia en la conversión de potencia | %                |
| QE                  | <i>Quantum Efficiency</i> / Eficiencia cuántica                              | %                |
| EQE                 | <i>External Quantum Efficiency</i> / Eficiencia cuántica externa             | %                |



| ABREVIATURA/SÍMBOLO                   | CONCEPTO  | UNIDAD (S.I) |
|---------------------------------------|---|--------------|
| <b>W</b>                              | Unidad de potencia: Vatio   | -            |
| <b>A</b>                              | Unidad de corriente: amperio  | -            |
| <b>V</b>                              | Unidad de potencial: voltio   | -            |
| <b>C</b>                              | Unidad de carga eléctrica: culombio   | -            |
| <b>m<sup>2</sup> ó cm<sup>2</sup></b> | Unidad de superficie: metros cuadrados o centímetros cuadrados  | -            |
| <b>Ω</b>                              | Unidad de resistencia: Ohmio  | -            |
| <b>J</b>                              | Unidad de energía: Julio  | -            |
| <b>K</b>                              | Unidad de temperature: Kelvin   | -            |
| <b>OSC</b>                            | <i>Organic Solar Cell</i> / Célula orgánica solar   | -            |
| <b>ITO</b>                            | <i>Indium-tin-oxide</i> / Óxido de indio y estaño   | -            |
| <b>PEDOT:PSS</b>                      | Poli (3,4-etilén-dioxi-tiofeno) poli(estireno sulfonato)  | -            |
| <b>PDPP3T</b>                         | Poli [{"2,5-bis-(2-hexildecil)-2,3,5,6-tetrahidro-3,6-dioxopirrol[3,4-c]pirrol-1,4diil]-alt-{"[2,2':5',2''-tertiofeno]-5,5''-diil}] | -            |
| <b>PC<sub>60</sub>BM</b>              | Éster metílico del ácido fenil-C60-butírico   | -            |
| <b>DIO</b>                            | 1,8-Diyodooctano  | -            |
| <b>o-DCB</b>                          | 1,2-Diclorobenceno  | -            |
| <b>Al</b>                             | Aluminio  | -            |



## VII. LISTADO DE FIGURAS

- Figura 1.-** Estructura y configuración de una OSC <sup>1</sup>. \_\_\_\_\_ 4
- Figura 2.-** Niveles de energía y esquema del proceso de absorción solar. Cuando la radiación solar incide sobre la capa activa, un electrón promociona al LUMO y deja un hueco en el HOMO. Los electrones se recolectan en el electrodo de Al y los huecos en el electrodo de ITO.  $\Phi$  representa las funciones de trabajo de los electrodos;  $\chi$  es la afinidad electrónica; IP es el potencial de ionización y  $E_g$ , la energía del gap <sup>1</sup>. \_\_\_\_\_ 5
- Figura 3.-** En esta figura se representan la forma de los niveles de energía relativos de los electrodos y la CB y la VB en tres situaciones distintas: (A) La CB y la VB se muestran junto con la función de trabajo del electrodo de Al y de ITO sin conectar. (B y C) En este caso la OSC se monta y se cortocircuita, lo que da lugar al alineamiento de los potenciales de los electrodos. En B, el material polimérico es un aislante; en C, el polímero es un semiconductor tipo p (generalmente usado para formar uniones Schottky en el electrodo con mayor función de trabajo) <sup>1</sup>. \_\_\_\_\_ 6
- Figura 4.-** Circuitos equivalentes de una célula solar fotovoltaica ideal (A) y real (B). \_\_\_\_\_ 6
- Figura 5.-** Característica I-V de una OSC en oscuridad (izquierda) y bajo iluminación (derecha) <sup>4</sup>. \_\_\_\_\_ 8
- Figura 6.-** Esquema de una OSC con heterounión bicapa y heterounión dispersa <sup>8</sup>. \_\_\_\_\_ 10
- Figura 7.-** Esquema de funcionamiento de una OSC con heterounión <sup>8</sup>. \_\_\_\_\_ 11
- Figura 8.-** Esquema de una OSC con heterounión dispersa. Fuente: Chihaya Adachi & Hajime Nakanotani Lab. [www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/lab/](http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/lab/). \_\_\_\_\_ 12
- Figura 9.-** Diagrama de absorción para una OSC tándem compuesta por dos sub-células con dos polímeros de diferente gap energético <sup>9</sup>. \_\_\_\_\_ 13
- Figura 10.-** Estructura molecular del 3,6-difenil-2,5-dicetopirrol-[3,4-c]pirrol (DPP) <sup>12</sup>. \_\_\_\_\_ 14
- Figura 11.-** Estructura molecular, espectro de absorción y niveles de energía del HOMO y del LUMO del PDPP3T sólido. Fuente: Solarmer Energy Inc. [www.solarmer.com](http://www.solarmer.com). \_\_\_\_\_ 15
- Figura 12.-** Polimerización Suzuki para la síntesis de PDPP3T <sup>13</sup>. \_\_\_\_\_ 16



|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 13.-</b> Imagen de un sustrato con disolución de capa activa sobre su superficie y depositado en el equipo de spin-coating. _____   | 25 |
| <b>Figura 14.-</b> Cronograma de actuación y ejecución propuesto (azul) y real (verde). _____   | 26 |
| <b>Figura 15.-</b> Imágenes de los diferentes reactivos empleados en la fabricación de las OSCs de PDPP3T. _____  | 34 |
| <b>Figura 16.-</b> Etapas que componen el procedimiento experimental. _____   | 35 |
| <b>Figura 17.-</b> Vial con 0,5 ml de disolución de capa activa. _____  | 36 |
| <b>Figura 18.-</b> Identificación de la superficie recubierta de ITO (A) y sustrato preparado para iniciar el proceso de limpieza (B). _____  | 37 |
| <b>Figura 19.-</b> Esquema de la limpieza de la disolución de PEDOT:PSS de la superficie del sustrato. _____  | 39 |
| <b>Figura 20.-</b> Deposición uniforme de la disolución de capa activa sobre la superficie del sustrato de vidrio/ITO. _____  | 41 |
| <b>Figura 21.-</b> Esquema de limpieza de la capa activa de PDPP3T/PC <sub>60</sub> BM. _____   | 42 |
| <b>Figura 22.-</b> Sustrato con capa activa recién extraído del equipo de spin coating (A), sustrato limpio (B), sustrato sin DIO (C) y sustrato con DIO (D). _____   | 42 |
| <b>Figura 23.-</b> Imagen del montaje experimental realizado para llevar a cabo el SVA. _____   | 43 |
| <b>Figura 24.-</b> (A) Fabricación del filamento; (B) introducción de los hilos de aluminio estirado; (C) fijación del filamento en el soporte metálico; (D) filamento y soporte en el interior de la cámara. _____ | 44 |
| <b>Figura 25.-</b> (A) Máscara utilizada para la deposición de los contactos metálicos y (B) montaje completo. _____  | 45 |
| <b>Figura 26.-</b> Imagen del filamento de tungsteno y aluminio incandescente. _____  | 46 |
| <b>Figura 27.-</b> Imagen de la estructura sándwich de las OSCs fabricadas. _____   | 47 |
| <b>Figura 28.-</b> Nomenclatura de las células de un sustrato utilizada en la caracterización. _____  | 49 |
| <b>Figura 29.-</b> Imagen de uno de los dispositivos durante el proceso de caracterización. _____   | 49 |
| <b>Figura 30.-</b> Curva característica J-V de una de las células fabricadas. _____   | 56 |



|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 31.-</b> Determinación de la pendiente de la recta en $V=0$ . Cálculo de $R_{sh}$ .   | 57 |
| <b>Figura 32.-</b> Determinación de la pendiente de la recta en $J=0$ . Cálculo de $R_s$ .  | 57 |
| <b>Figura 33.-</b> Característica J-V de la célula antes y después del tratamiento térmico a 120 °C.                                      | 60 |
| <b>Figura 34.-</b> Característica J-V de la célula antes y después del tratamiento térmico a 80 °C.                                       | 60 |
| <b>Figura 35.-</b> Característica J-V de las células para distintos tiempos de spin coating sin solvent annealing.                        | 64 |
| <b>Figura 36.-</b> Característica J-V de las células para distintos tiempos de spin coating y 1 h de solvent annealing.                   | 64 |
| <b>Figura 37.-</b> Característica J-V de las células para distintos tiempos de solvent annealing con 20 s de spin coating.                | 69 |
| <b>Figura 38.-</b> Característica J-V de las células para distintos tiempos de solvent annealing con 60 s de spin coating.                | 69 |
| <b>Figura 39.-</b> Característica J-V de las células para distintos tiempos de solvent annealing con 120 s de spin coating.               | 70 |
| <b>Figura 40.-</b> Característica J-V de las células para distintos tiempos de solvent annealing con 240 s de spin coating.               | 70 |
| <b>Figura 41.-</b> Característica J-V de las células con y sin DIO (2,5% v/v) con 20 s y 120 s de spin coating sin solvent annealing.     | 74 |
| <b>Figura 42.-</b> Característica J-V de las células con y sin DIO (2,5% v/v) con 20 s y 120 s de spin coating y 1h de solvent annealing. | 74 |
| <b>Figura 43.-</b> Resultados del análisis de las posiciones en el sustrato de vidrio/ITO de las OSCs con un PCE superior al 0,1 %.       | 84 |
| <b>Figura 44.-</b> Resultados del análisis del valor del PCE de las células.  | 85 |



## **VIII. LISTADO DE TABLAS**

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1.-</b> Resumen de los estudios realizados sobre OSCs fabricadas con PDPP3T hasta la fecha.                               | 17 |
| <b>Tabla 2.-</b> Instrumentación y equipos utilizados en la fabricación y caracterización de las OSCs.                             | 30 |
| <b>Tabla 3.-</b> Valores de los parámetros que hay que introducir en el programa de caracterización.                               | 48 |
| <b>Tabla 4.-</b> Condiciones experimentales bajo las que se fabricó la célula ejemplo.   | 56 |
| <b>Tabla 5.-</b> Resultados de los experimentos para el estudio de la temperatura del thermal annealing.                           | 58 |
| <b>Tabla 6.-</b> Valores de la resistencia en serie y en paralelo de las OSCs del estudio de la temperatura del thermal annealing. | 61 |
| <b>Tabla 7.-</b> Resultados de los experimentos para el estudio del tiempo de spin coating sin solvent annealing.                  | 63 |
| <b>Tabla 8.-</b> Resultados de los experimentos para el estudio del tiempo de spin coating tras 1 h de solvent annealing.          | 63 |
| <b>Tabla 9.-</b> Resultados de los experimentos para el estudio del tiempo de solvent annealing.                                   | 68 |
| <b>Tabla 10.-</b> Resultados de los experimentos para el estudio del efecto de la adición de DIO.                                  | 73 |
| <b>Tabla 11.-</b> Resumen de los experimentos con un PCE superior a 0,1 %.   | 81 |



## IX. BIBLIOGRAFÍA

1. Spanggaard, H. & Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 125–146 (2004).
2. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency tables (version 44). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **22**, 701–710 (2014).
3. Brabec, C. J. D., Parisi, J. & Sariciftci, N. S. *Organic Photovoltaics-Concepts and Realization*. (Springer-Verlag, 2003).
4. Li, N. Hybrid Heterojunction Recombination Layers for Printed Organic Tandem Solar Cells. Tesis doctoral. (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2014).
5. Ray, B. & Alam, M. A. Achieving fill factor above 80% in organic solar cells by charged interface. *IEEE J. Photovoltaics* **3**, 310–317 (2013).
6. Trukhanov, V. A., Bruevich, V. V & Paraschuk, D. Y. How high can fill factor be in organic solar cells? in *25 th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion-(QUANTSOL 2013)* 5–6 (2013).
7. Sun, S. & Sariciftci, S. *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*. (CRC Press, 2005).
8. Kumaresan, P. *et al.* Fused-Thiophene Based Materials for Organic Photovoltaics and Dye-Sensitized Solar Cells. *Polymers (Basel)*. **6**, 2645–2669 (2014).
9. Janssen, R. Efficient polymer solar cells and first step beyond that OPV efficiencies are increasing rapidly. in *EASAC Workshop on 'Renewables - systems and storage'* (2013).
10. Jhuo, H.-J. *et al.* Review on the Recent Progress in Low Band Gap Conjugated Polymers for Bulk Hetero-junction Polymer Solar Cells. *J. Chinese Chem. Soc.* **61**, 115–126 (2014).



11. Tieke, B., Rabindranath, a. R., Zhang, K. & Zhu, Y. Conjugated polymers containing diketopyrrolopyrrole units in the main chain. *Beilstein J. Org. Chem.* **6**, 830–845 (2010).
12. Kroon, R., Lenes, M., Hummelen, J. C., Blom, P. W. M. & de Boer, B. *Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells* (Polymer Material Development in the Last 5 Years). *Polymer Reviews* **48**, (2008).
13. Bijleveld, J. C. *et al.* Poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene) for ambipolar logic and photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16616–7 (2009).
14. Zuo, C. & Ding, L. Bulk heterojunctions push the photoresponse of perovskite solar cells to 970 nm. *J. Mater. Chem. A* **00**, 1–4 (2015).
15. Qiao, Q. *Organic Solar Cells: Materials, Devices, Interfaces, and Modeling*. (CRC Press, 2015).
16. Venkatesan, S. *et al.* Interplay of nanoscale domain purity and size on charge transport and recombination dynamics in polymer solar cells. *Nanoscale* **6**, 1011–9 (2014).
17. Wang, J. *et al.* Optimization of charge carrier transport balance for performance improvement of PDPP3T-based polymer solar cells prepared using a hot solution. *Phys. Chem.* (2015). doi:10.1039/C5CP00963D
18. Adhikary, P., Venkatesan, S., Maharjan, P. P., Galipeau, D. & Qiao, Q. Enhanced Performance of PDPP3T / PC 60 BM Solar Cells Using High Boiling Solvent and UV – Ozone Treatment. *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 1763–1768 (2013).
19. Lee, J. K. *et al.* Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3619–23 (2008).
20. Huang, J., Li, G. & Yang, Y. A semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process. *Adv. Mater.* **20**, 415–419 (2008).
21. Ye, L. *et al.* From binary to ternary solvent: Morphology fine-tuning of D/A blends in PDPP3T-based polymer solar cells. *Adv. Mater.* **24**, 6335–6341 (2012).
22. Chen, C.-C. *et al.* High-performance semi-transparent polymer solar cells possessing tandem structures. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2714–2720 (2013).



23. Cantatore, E. *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution*. (Springer US, 2013).
24. Mikhnenko, O. V. *et al.* Effect of thermal annealing on exciton diffusion in a diketopyrrolopyrrole derivative. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 14081–14402 (2012).
25. Tamayo, A. *et al.* Influence of alkyl substituents and thermal annealing on the film morphology and performance of solution processed, diketopyrrolopyrrole-based bulk heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2**, 1180–1186 (2009).
26. Chambon, S. *et al.* MoO<sub>3</sub> thickness, thermal annealing and solvent annealing effects on inverted and direct polymer photovoltaic solar cells. *Materials (Basel)*. **5**, 2521–2536 (2012).
27. Miao, J. *et al.* Efficiency enhancement in solution-processed organic small molecule : Fullerene solar cells via solvent vapor annealing. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 1–6 (2015).
28. Proctor, C. M. & Nguyen, T.-Q. Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 083301 (2015).
29. Guerrero, A., Ripolles-Sanchis, T., Boix, P. P. & Garcia-Belmonte, G. Series resistance in organic bulk-heterojunction solar devices: Modulating carrier transport with fullerene electron traps. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **13**, 2326–2332 (2012).
30. Servaites, J. D., Yeganeh, S., Marks, T. J. & Ratner, M. a. Efficiency enhancement in organic photovoltaic cells: Consequences of optimizing series resistance. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 97–104 (2010).
31. Shen, Y., Li, K., Majumdar, N., Campbell, J. C. & Gupta, M. C. Bulk and contact resistance in P3HT:PCBM heterojunction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2314–2317 (2011).
32. Huang, Z. *et al.* Optimisation of diketopyrrolopyrrole:fullerene solar cell performance through control of polymer molecular weight and thermal annealing. *J. Mater. Chem. A* **2**, 1–27 (2014).
33. Li, G. *et al.* ‘Solvent annealing’ effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1636–1644 (2007).

