



**industriales**  
etsii

**Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial**

# **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**

## **Espectroscopía de iones/electrones para el estudio de células solares orgánicas**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES**

**Autor: Alberto Jiménez Campillo**  
Director: José Abad López  
Codirector: José Jorge Morales Domingo

Cartagena, 2 de diciembre de 2020



**Universidad  
Politécnica  
de Cartagena**



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>2</b>
1.1. Análisis de células solares orgánicas .....	3
1.1.1. Objetivos del trabajo .....	4
1.1.2. Partes del trabajo .....	5
<b>2. ANÁLISIS DE SUPERFICIES</b> .....	<b>6</b>
2.1. ¿Por qué Ultra Alto Vacío?.....	6
2.1.1 Preparación de superficies atómicamente limpias .....	7
2.2. Algunas técnicas de espectroscopía .....	7
<b>3. CALIBRACIÓN DE LA TÉCNICA</b> .....	<b>9</b>
3.1. Espectro de electrones secundarios.....	9
3.2. Espectroscopía de electrones Auger. ....	10
3.2.1. Principio físico .....	10
3.2.2. Descripción del equipo experimental.....	12
3.3. Manual de referencia.....	13
<b>4. ANÁLISIS DE LOS DATOS</b> .....	<b>15</b>
4.1. Auger Data Acquisition Software por OCI.....	17
4.2. Procedimiento .....	18
4.3. Consideraciones .....	21
4.3.1. Consideraciones generales .....	21
4.3.2. Consideraciones particulares.....	25
4.3.2.a. Célula solar de aluminio.....	25
4.3.2.b. Célula solar de plata.....	29
4.4. Ejemplo de análisis .....	31
4.5. Resultados obtenidos .....	36
4.5.1. Concentración atómica de la célula solar de aluminio.....	37
4.5.2. Concentración atómica de la célula solar de plata .....	38
<b>5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE LAS CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS</b> .....	<b>39</b>
5.1. Célula de Aluminio .....	39
5.2. Célula de Plata .....	43
5.3. Comparación de las células solares.....	47
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>53</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>56</b>



# 1. INTRODUCCIÓN

El uso de energías renovables no es algo nuevo de las últimas décadas. Al contrario, en toda la historia de la humanidad han sido el principal recurso para la obtención de energía, como la obtención de energía mecánica por medio de un molino accionado por el transcurso de un río o la iluminación de manera natural. Esto fue así hasta la revolución industrial, basada en la máquina de vapor, donde el uso del carbón mineral y fósil se incrementó de gran forma. Más adelante, con la aparición del petróleo crudo junto a su facilidad de uso y transporte, se ha convertido en uno de los principales suministros energéticos de hoy en día y dejando a las energías renovables en un segundo plano en lo referente a la generación de energía [1].

No obstante, todas estas energías provenientes de los combustibles fósiles son culpables de una gran cantidad de efectos secundarios provocando graves cambios en nuestro planeta. Desde hace unas dos décadas se está cada vez más concienciado con el cambio climático y todos los efectos climáticos procedentes del uso indiscriminado de energías no renovables. Esto; junto al incremento en el precio año a año de los combustibles fósiles, cada vez más demandados y en un constante proceso de reducción de la oferta; hace que la inversión en la investigación y desarrollo de las energías renovables sea cada vez mayor para poder llegar a ser algún día la principal fuente energética a gran escala.

En tan solo 1 hora llega suficiente energía solar para satisfacer la demanda energética anual de toda la población en la Tierra, pero la generación eléctrica de energías renovables con fuente no proveniente del agua es solo de un 3% anual en la última década, siendo la solar una pequeña parte de este porcentaje [2]. El mercado fotovoltaico está principalmente dominado por el uso células solares basadas en silicio cristalino; con un elevado coste, lenta producción y un gran tamaño que requiere de una amplia zona para la instalación de estas.

Las células solares orgánicas son un interesante campo de estudio frente a las células convencionales, con base en silicio. Aunque su eficiencia sigue siendo inferior a las células solares inorgánicas convencionales, desde comienzos del siglo XXI se ha ido incrementando su investigación y cada vez es un campo de estudio más llamativo, debido a las ventajas de los materiales orgánicos como los polímeros conductores frente a los semiconductores inorgánicos. Estos presentan coeficientes de absorción energética del orden de miles de veces superior a los cristales de silicio y menores densidades [2]. Por esta y otras ventajas, como su flexibilidad, ligereza, sostenibilidad ambiental o rapidez de producción mediante técnicas de imprimación [3] la convierten en una tecnología muy prometedora de cara al futuro.

Es necesario alcanzar cierta durabilidad en las células solares orgánicas para que el uso de estas se convierta en una realidad frente a las convencionales, siendo muy útil el estudio de la degradación que se produce en ellas durante su uso. Uno de los mayores inconvenientes que presentan es su tiempo de vida por la exposición al medio. Esto se ha

convertido en uno de los principales campos de estudio para el desarrollo de estas. Los procesos de degradación son debidos, en su mayoría, a la presencia de oxígeno o agua en el ambiente, pudiendo formar diferentes tipos de óxidos en función de la capa con la que reaccione o modificando sus propiedades eléctricas. Otros mecanismos de degradación empleados para su estudio y optimización de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos son la influencia de las altas temperaturas, esfuerzo eléctrico y mecánico o, alta radiación ultravioleta. Conociendo los factores de degradación se puede estudiar la forma en la que esto se produce y el motivo por el que sucede [4], permitiendo el desarrollo de este tipo de energía renovable y seguir avanzando hacia una producción energética más sostenible.

### 1.1. Análisis de células solares orgánicas

Este trabajo trata sobre el estudio de células solares orgánicas mediante el uso de técnicas de espectroscopía de iones o electrones. Se pretende obtener la caracterización de las células solares, es decir, poder obtener la composición de las diferentes capas que componen este tipo de dispositivos. Para ello, se ha hecho uso de la espectroscopía de electrones Auger (Auger electron spectroscopy, AES) presente en la campana de ultra alto vacío (ultra high vacuum, UHV) empleada para el análisis de las muestras, mostrada en la figura 1.1.



*Figura 1.1. Equipo experimental. Campana de ultra alto vacío y otros dispositivos*

La espectroscopía de electrones Auger se basa en la ionización del núcleo de un átomo mediante un electrón incidente, produciéndose una excitación con una energía cinética constante para cada átomo. Analizando la energía cinética de los electrones emitidos por la muestra al ser bombardeada con un haz monoenergético de electrones, se obtiene una



representación gráfica del número de electrones emitidos en función de la energía cinética de estos. Para cada átomo se tendrán unos picos determinados permitiendo saber de qué elemento se trata. Esta técnica presenta una alta sensibilidad superficial por lo que, durante todo el experimento, se precisa de un alto vacío para evitar la contaminación de la superficie de la muestra y aumentar el recorrido libre medio de los electrones emitidos por la muestra. De ahí el motivo de que diversas técnicas espectroscópicas estén presentes en la campana de UHV utilizada, como la espectroscopía de masas de iones secundarios (secondary ion mass spectroscopy, SIMS).

El estudio de los mecanismos de degradación es un campo de aplicación de la técnica estudiada en este experimento. Anteriormente, en la literatura se ha estudiado la influencia de estos elementos y cómo influyen en el deterioro de las células [3,4,5]. La principal técnica usada ha sido SIMS con un analizador de tiempo de vuelo (time of flight, TOF-SIMS), que proporciona información química directa, es decir, la composición de la muestra analizada. La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) es usada para complementar la información de la composición y en nuestro caso utilizaremos la espectroscopía de electrones Auger. Parte del material de la muestra puede ser eliminado durante el uso de TOF-SIMS, lo cual permite obtener imágenes basadas en el espectro de masas en función de la profundidad y así conocer las alteraciones presentes en las respectivas capas de la célula.

#### 1.1.1. Objetivos del trabajo

Inicialmente, el trabajo tenía como objetivo la implementación de la técnica SIMS en una campana de UHV y con ella proceder al análisis de células solares orgánicas. Para ello, se iba a calibrar la técnica a partir de la técnica AES, obteniendo la caracterización de los diferentes materiales estándar a encontrar en las muestras. Por motivo de la pandemia de COVID-19 no ha sido posible el trabajo experimental a realizar en el laboratorio. Gracias a que se habían medido anteriormente con la técnica AES dos muestras, se ha podido proseguir con el trabajo de caracterización de las células solares, dejando para un trabajo futuro la implementación de la técnica SIMS.

Como nuevos objetivos del trabajo, surgen el estudio de los espectros de Auger proporcionados por la técnica AES y el posterior análisis de los datos extraídos de estos. Pasando por la familiarización con las técnicas de análisis superficial de manera general hasta el estudio en concreto de la técnica AES. Para el análisis de los datos se requiere el uso de un software que permite obtener la composición química del espectro correspondiente de una capa en concreto a cierta profundidad.

El motivo de estudiar las dos células solares orgánicas, que se describen en el capítulo 4 (análisis de los datos), es el mal funcionamiento de los dispositivos, por no comportarse como células fotovoltaicas. Con la información obtenida de todos los espectros se procede a caracterizar la composición capa a capa de las dos células solares y tratar de encontrar los problemas que producen estos fallos.



### 1.1.2. Partes del trabajo

Se ha organizado el trabajo en cuatro partes, que se corresponden con los capítulos del 2 al 5:

- Para comenzar, se explican las técnicas de análisis superficial y los principales fundamentos de estas. Explicando los distintos tipos que hay y las necesidades fundamentales, como es el UHV.
- El siguiente capítulo trata sobre la técnica usada en el trabajo, la espectroscopía de electrones Auger, Aquí se explica, con mayor detalle que el capítulo anterior, el funcionamiento de esta y se añade más información de utilidad para la aplicación de ella.
- Con la técnica AES implementada y analizadas las dos células solares, se procede al estudio de los datos con el software informático. Este cuarto capítulo recoge la explicación del programa junto al procedimiento de análisis de los datos y la información de utilidad para la obtención de unos correctos resultados. Al final del capítulo se muestra en detalle un ejemplo de análisis.
- Por último, se procede al análisis de las células solares con los resultados obtenidos tras el tratado de los espectros en el capítulo anterior y se estudian en detalle los perfiles obtenidos para ambas células solares. Aquí se discuten todos los posibles motivos del mal funcionamiento de los dispositivos y la comparación entre ellos.



## 2. ANÁLISIS DE SUPERFICIES

El análisis superficial, al que se refiere comúnmente con el término “Ciencia de Superficies” debe su desarrollo a una serie de factores en distintos campos de investigación en la década de los 60 [6]. La mejora en la tecnología de vacío o la aparición de ordenadores digitales de alta velocidad, son algunos de los motivos por los cuales el análisis de superficies ha mejorado tanto permitiendo el estudio de éstas de forma nunca realizada anteriormente.

Para el análisis de superficies se disponen de cuatro grandes grupos, diferenciados por el funcionamiento de estos. Estos son los métodos de difracción, de espectroscopía de electrones, sondeo de superficies con iones y microscopía. Un requisito indispensable para el uso de estas técnicas es disponer de UHV.

### 2.1. ¿Por qué Ultra Alto Vacío?

El uso de UHV se debe a la necesidad de que la composición superficial del sólido a caracterizar se mantenga limpia, sin contaminantes y sin cambios durante el transcurso del experimento. Al trabajar en vacío se logra que las especies reactivas que provienen del gas en el interior de la cámara sean mínimas [6].

El término de vacío hace referencia normalmente a una muy baja densidad molecular en el espacio al que se refiere. El vacío es definido por la presión, o ausencia de esta en el espacio al que se refiere. La unidad de medida en el *Sistema Internacional* es el Pascal (Pa). Sin embargo, en los campos de aplicación de vacío, se suele utilizar *torr* (mmHg) o *mbar*. 1 torr equivale a 133 Pa o 1,30 mbar.

El UHV se encuentra entre presiones de  $1 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-10}$  mbares. Para ello se dispone de un sistema que tiene una o varias cámaras, para la realización de distintas técnicas. La obtención de esta tan baja presión se debe a las bombas de vacío de diversos tipos en el sistema, que funcionan conjuntamente para poder llegar a las condiciones de vacío deseadas. Desde bombas mecánicas para el primer proceso de vacío, o vacío previo, hasta otras más sofisticadas expulsan los gases presentes en la cámara hasta alto y ultra alto vacío. Una información más detallada sobre los diferentes tipos de bombas de vacío se encuentra en la referencia [6]. El uso de estas bombas y cámaras en las cuales se trabaja se puede controlar por medio de los manipuladores y válvulas instalados por todo el sistema. Para lograr el vacío de forma más eficaz y rápida, se disponen de bandas calentadoras alrededor de la cámara y a su vez, está aislada térmicamente para que la distribución sea lo más uniforme posible sin verse alterada, calentando las paredes de la cámara a entre 100 °C y 150 °C se desorben con mayor facilidad las moléculas adsorbidas en las paredes interiores de la cámara, disminuyendo considerablemente el tiempo en el que se alcanza una presión de UHV.



### 2.1.1 Preparación de superficies atómicamente limpias

Una vez se tienen las condiciones de UHV, antes de proceder con el análisis superficial se ha de preparar la superficie, puesto que esta debe estar limpia y libre de contaminantes. En primer lugar, las muestras se limpian de formas tradicionales como tratamientos químicos, pulido mecánico, etc. Aun así, esto se trata de una fase de previa al tratamiento final, porque se requiere que la superficie se encuentre atómicamente limpia, donde la superficie contiene especies contaminantes en valores muy pequeños o en una sola capa. Esto solo se puede realizar in situ dentro de la campana de UHV. En nuestro caso, como estamos interesados en determinar que contaminantes están presentes en la superficie de la muestra, no habrá un proceso previo de limpieza de esta.

Existen diversos métodos para alcanzar una superficie atómicamente limpia, siendo los más comunes partir la muestra en UHV “cleavage”, calentamiento, procesado químico y bombardeo de iones, explicadas en detalle en [6]. En este trabajo se ha optado por el bombardeo de iones para la limpieza, en nuestro caso para eliminar capas del dispositivo y obtener un perfil de composición en profundidad. Los contaminantes superficiales pueden ser eliminados mediante el bombardeo superficial de iones de un gas noble, normalmente  $\text{Ar}^+$ . Se emplea un cañón de iones para crear un haz de iones monoenergético que incide en la muestra eliminando las capas superficiales y por tanto especies contaminantes presentes en la superficie.

## 2.2. Técnicas de espectroscopía

Existen multitud de técnicas de análisis superficial con distintos campos de aplicación. En nuestro caso se busca conocer la composición química de las muestras en las distintas capas. Por ellos se requiere de técnicas que permitan penetrar en las muestras poco a poco y así poder conocer su interior, ya sea para estudiar los procesos de degradación como los mencionados en la introducción o conocer si hay alteraciones en la composición de ciertas capas. Las técnicas más interesantes son:

- La **espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS)** [6] pertenece a los métodos de sondeo superficial con iones. Se trata de una técnica de alta sensibilidad usada principalmente para la caracterización de materiales que precisa de operar en vacío. Consiste en bombardear la superficie de la muestra con iones primarios, lo cual se realiza con un cañón de iones instalado en la cámara de UHV. Al impactar los iones primarios sobre la superficie de la muestra, se producen iones secundarios que son detectados por un cuadrupolo de masas y expresados como una relación carga-masa. El mecanismo por el cual se reconocen estos elementos es por análisis de gases residuales, es decir, analizando la variación dentro de la cámara tras atacar a la muestra y comparando con el estado inicial. Los datos son recogidos a lo largo de cierto tiempo en forma de presiones parciales respecto al peso molecular, pudiendo así saber en función de los picos obtenidos cual es la composición de la muestra;



- la **espectroscopía de fotoelectrones producida por rayos-X (XPS)** [7] es una de las técnicas de los métodos de espectroscopía de electrones. Esta es en realidad una subdivisión de la espectroscopía fotoelectrónica respecto a la energía del fotón usada. Se emplean rayos-X blandos para penetrar en la muestra, que, tras ser absorbidos por un átomo en el sólido, producen la expulsión de un electrón o fotoelectrón (fotoionización) procedente de los niveles más profundos del átomo o de la banda de valencia. La emisión de fotoelectrones es analizada energéticamente para obtener un espectro de la densidad de los fotoelectrones emitidos en función de la energía cinética de estos. Este proceso está relacionado con el proceso Auger, apareciendo electrones Auger en los espectros obtenidos con la esta técnica.
- la **espectroscopía de electrones Auger (AES)**, en el mismo grupo que la anterior como indica su nombre, se comenta en detalle en el siguiente capítulo.



## 3. CALIBRACIÓN DE LA TÉCNICA

La espectroscopía de electrones Auger es la técnica inicialmente elegida para la calibración de la técnica SIMS en nuestro trabajo. Por motivo explicado anteriormente, y la no posibilidad de realizar SIMS, será la técnica usada para la caracterización de la composición de las células solares orgánicas a estudiar.

Como ya se ha comentado, esta técnica es un método de espectroscopía de electrones, por lo que es interesante realizar una breve explicación de estos métodos y sus principales características generales.

Este tipo de espectroscopía sondea la estructura electrónica de la superficie de la muestra a través de un análisis de la energía cinética de los electrones emitidos por esta. Estos electrones se crean bombardeando la superficie con electrones o fotones, y se encuentran normalmente entre unas energías cinéticas de 5 a 2000 eV.

### 3.1. Espectro de electrones secundarios.

Cuando el sólido es bombardeado con electrones monoenergéticos de una determinada energía cinética primaria  $E_p$ , se obtiene un espectro de electrones secundarios, distribución energética  $N(E)$  (número de electrones emitidos frente a la energía  $E$ ), como el de la figura 3.1, aportando la siguiente información:

- Un pico elástico pronunciado con la energía  $E_p$  del electrón primario.
- Un amplio pico cercano a  $E=0$  conocido como “pico secundario real”.
- Una región con pocos electrones con una pequeña cantidad de picos de menor tamaño. Estos se encuentran entre las energías de los picos mencionados antes, desde  $E_p$  a  $E=0$ .

Cuando un electrón del haz primario entra en el sólido, tendrá una serie de colisiones en el interior de este iniciando una “cascada” de más electrones secundarios con diferentes energías. De ahí que se le llame “pico secundario real”. Los pequeños picos mencionados en la región intermedia se dividen en dos categorías. La primera de ellas son los que están relacionados directamente con el pico elástico, de forma que, si  $E_p$  se incrementa en  $\Delta E_p$ , todos los picos del grupo se desplazan en el espectro la misma energía. Estos son “picos de pérdida”, debidos a la pérdida de energía por parte de los electrones primarios. La posición energética de los picos del segundo grupo es fija e independiente del valor de excitación energética primaria de la fuente. Los más importantes son los debidos a los electrones de Auger, que son de gran interés por motivo de la técnica AES [6].

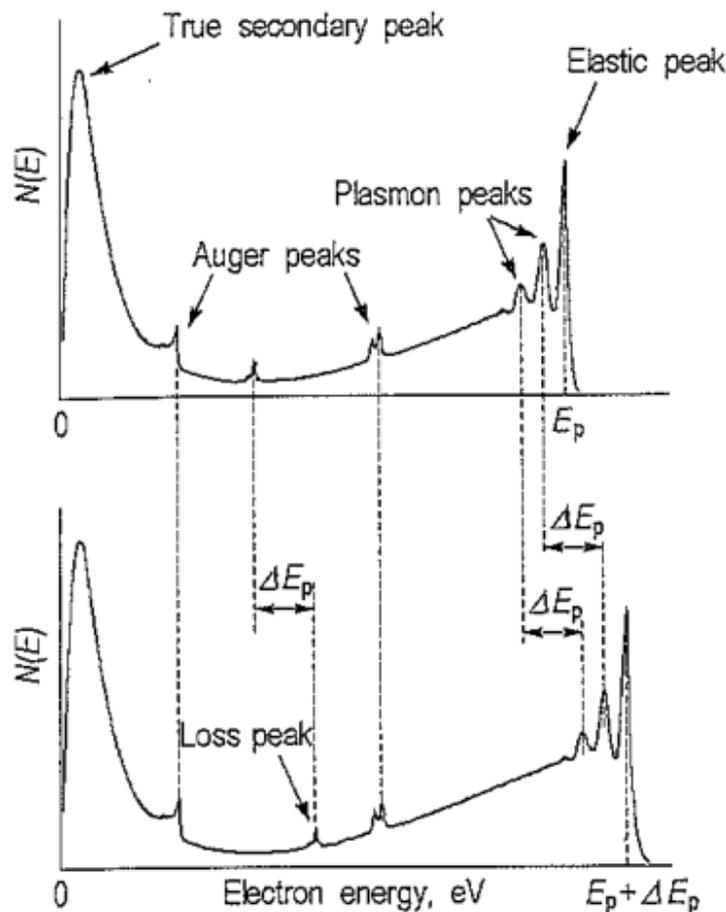


Figura 3.1. Esquema del espectro energético de electrones [6].

## 3.2. Espectroscopía de electrones Auger.

La espectroscopía de electrones Auger (AES) es una de las técnicas más usadas para el análisis de la composición química de superficies por medio de la medida de la energía cinética de sus electrones de Auger. Fue desarrollada a finales de la década de los 60, y debe su nombre al físico francés Pierre Victor Auger, el cual fue el primero en estudiar este efecto a mediados de la década de los 20.

### 3.2.1. Principio físico

La técnica AES se basa en el proceso Auger, representado esquemáticamente en la figura 3.2. Un electrón del haz primario con una energía en el rango 2-10 keV crea un **hueco en un nivel profundo haciendo que ambos electrones abandonen el átomo**. En la figura 3.2.a se puede apreciar que la ionización es causa de la eliminación de un electrón de capa K. Este hueco es ocupado por un electrón de un nivel más alto,  $L_1$ . El átomo ionizado está en un alto estado de excitación que se relajará rápidamente a un estado de inferior energía de dos formas:

- emisión Auger (transición no radiante),
- fluorescencia de rayos x (transición radiante),

Como se muestra en las figuras 3.2.a y 3.2.b, respectivamente, estas transiciones son independientes. Para transiciones de baja energía ( $E < 500\text{eV}$ ), especialmente para los elementos más ligeros, la fluorescencia de rayos x es despreciable y, por tanto, la emisión Auger se ve favorecida.

Los estados involucrados en el proceso Auger, inicial y final, con uno y dos huecos, respectivamente, son ambos estados excitados. Tres electrones son los que toman parte en la transición, haciendo que la transición Auger pueda tomar lugar en todos los elementos de la tabla periódica de manera independiente, excepto para el H y el He por tener menos de tres electrones por átomo. Esto es de gran utilidad para el análisis de composición superficial de sólidos con el fin de caracterizar la misma.

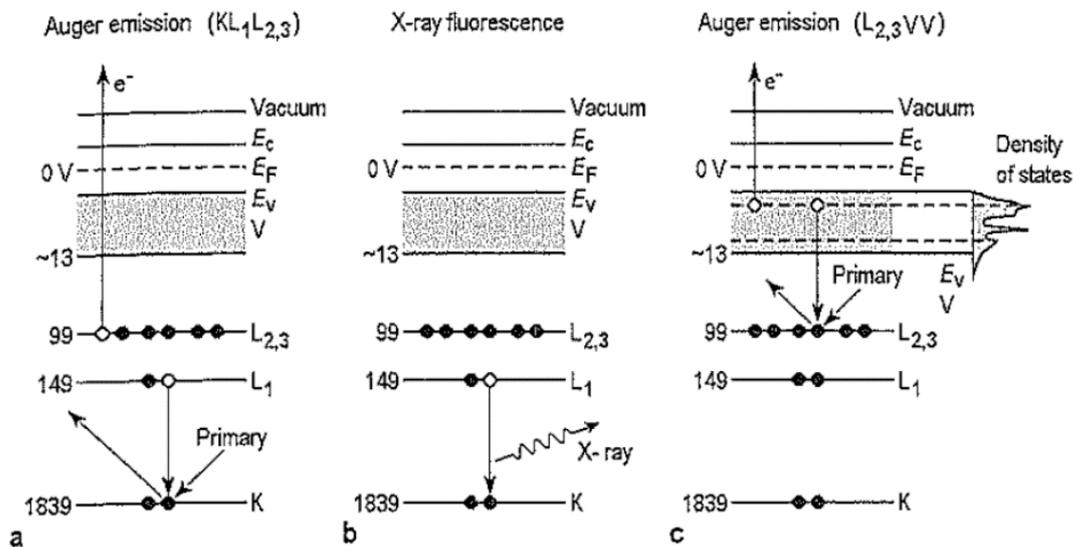


Figura 3.2. Esquema de transiciones energéticas (a) y (b) y, transición Auger  $L_{2,3}VV$  (c) [6, 8].

En las transiciones Auger se usa la nomenclatura de niveles de rayos-X y muestra los niveles que toman parte en ella. La figura 3.2.a sería la transición  $KL_1L_{2,3}$ . Si el proceso toma lugar en un sólido y sus electrones de banda de valencia están envueltos en ello, la notación del nivel atómico suele ser sustituida por el símbolo V, haciendo referencia a banda de valencia. Por ejemplo, la figura 3.2.c refleja la transición Auger  $L_{2,3}VV$ .

La transición de electrones de Auger es independiente de la excitación de la fuente produciendo en el átomo una energía cinética constante. La transición se caracteriza principalmente por el lugar del hueco inicial y de los dos huecos finales. La energía cinética  $E_{KL_1L_2}$  del electrón expulsado viene dada por la diferencia de energía en los tres niveles menos una corrección que es la función de trabajo del material  $\phi = E_{\text{vacío}} - E_{\text{Fermi}}$ .

$$E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \phi$$

Cuando se produce esta transición en torno a unos pocos Å de la superficie, los electrones Auger son expulsados de la superficie sin pérdida de energía dando lugar a un crecimiento de los picos en la distribución de energía de los electrones secundarios. Cada

elemento tiene un conjunto de transiciones Auger únicas que puede ser usado para conocer la composición de superficies sólidas.

Por norma general, la técnica AES hace referencia a la excitación electrónica de un átomo pese a que el proceso Auger puede ser causado por fotones incidentes, electrones, o iones.

### 3.2.2. Descripción del equipo experimental

Un espectrómetro Auger básico consta de un cañón de electrones para bombardear la muestra con un haz de electrones primarios y un analizador de electrones para distinguir los electrones Auger en la distribución total energética de electrones secundarios. Junto a esto, se requiere de un procesador de datos electrónico para obtener esta información digitalmente. Es imprescindible que todo el equipo se encuentre en un sistema de ultra alto vacío tener una superficie libre de contaminantes.

Los analizadores de energía de electrones han sido diseñados en base a principios electrostáticos o magnéticos. Existen dos clases de analizadores electrostáticos, los dispersivos y los de campo retardante (RFA). Dentro del grupo de los dispersivos; los tipos esférico, sector cilíndrico de  $127^\circ$  y espejo cilíndrico han sido usados con éxito. Por el lado de los de campo retardante, el dispositivo “LEED-Augur”, que usa el sistema óptico de un equipo de difracción de electrones de baja energía (Low Energy Electron Diffraction), también ha sido muy usado en este mismo campo de estudio, por su sencillez y bajo coste.

En el caso de este trabajo el analizador utilizado es de tipo RFA (Retarding Field Analyzer), en concreto el mencionado antes, el dispositivo LEED-Augur, mostrado esquemáticamente en la figura 3.3.

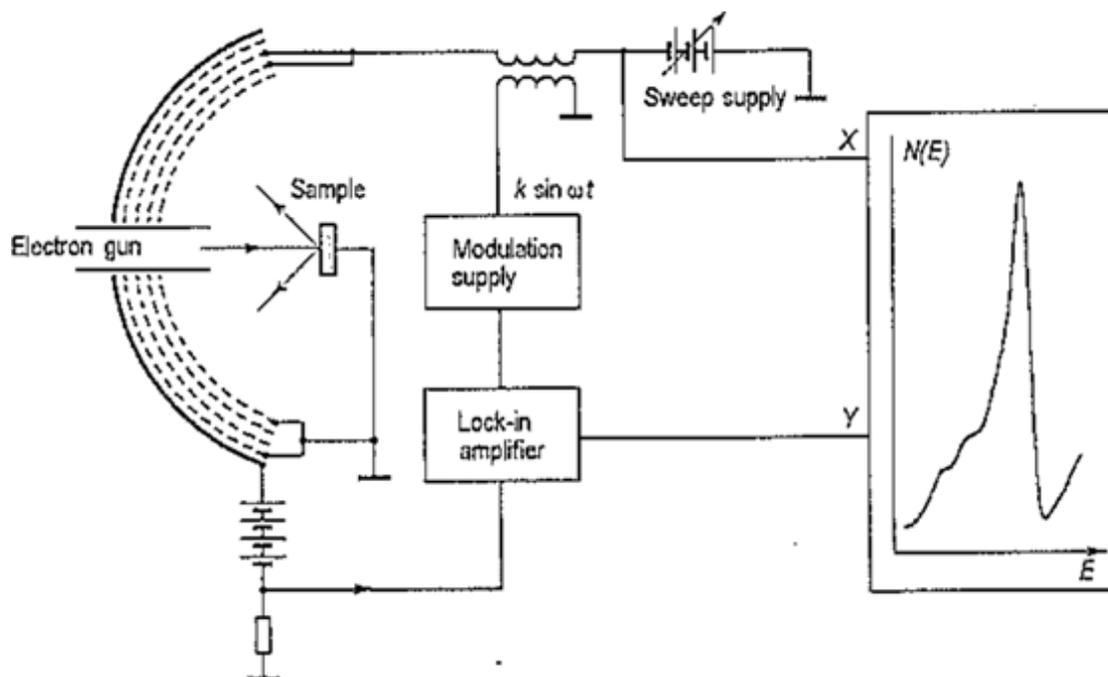


Figura 3.3. Diagrama esquemático del equipo experimental para la técnica AES. RFA de 4 rejillas [6].



Este analizador se compone de cuatro rejillas esféricas concéntricas seguidas de un colector esférico. La rejilla más interna establece un campo eléctrico entre el analizador y la muestra, situada en el centro de la curvatura. La segunda y tercera rejilla están unidas eléctricamente y son usadas como rejillas retardantes para el análisis energético. La cuarta rejilla protege al colector de la perturbación producida por la corriente alterna aplicada a las rejillas analizadoras. La detección síncrona de la señal a cierta frecuencia  $\omega$  de modulación igual a la de la fuente de suministro genera el espectro en la forma  $N(E)$ . Para obtener su derivada  $dN(E)/dE$  se emplea una frecuencia  $2\omega$  en la detección [8]. Para la detección se emplean técnicas “locking” puesto que la señal de las transiciones Auger es muy baja comparada con el fondo de los electrones secundarios, por lo que se deriva el espectro de energías mediante técnicas “locking” para mejorar la relación señal ruido de los espectros.

### 3.3. Manual de referencia

Existe un manual de referencia [9] que muestra estándares de los espectros de Auger para la identificación e interpretación de los datos obtenidos mediante la técnica AES. La información contenida en este manual sirve de guía para el análisis de la información obtenida en el laboratorio a través del software explicado en el capítulo 4.

El experimento llevado a cabo en el manual se basa en el análisis de muestras de elementos con un analizador de espejo cilíndrico, siendo especificada la marca y el modelo de este. Además, se especifican los parámetros con los que se monta la muestra en la base con respecto al haz de electrones y la energía de este. Con anterioridad al análisis las superficies de las muestras fueron limpiadas con un bombardeo de iones de argón o xenón de 2 keV durante un tipo mínimo de 15 minutos en ultra alto vacío, como se realiza también con las células solares estudiadas. También se especifica la forma en que los espectros fueron tomados y sus condiciones, en este caso con el uso de una muestra estándar de plata.

No todos los elementos de la tabla periódica están recogidos en el manual, pero los que se encuentran con mayor frecuencia sí aparecen. Los elementos están dispuestos por orden según su número atómico, facilitando su localización cuando se estén estudiando. La información obtenida tras el análisis de cada muestra se presenta en 3 formas para la mayoría de los elementos recogidos. El primero de ellos es un barrido general desde 0 hasta 2000 eV el cual permite ver la forma de los diferentes picos que aparecen en el espectro. Este ha sido el tipo de dato que más ha ayudado en la identificación de los elementos en las muestras estudiadas en este trabajo. Los otros dos datos que se muestran presentan información particular de la transición Auger en un rango energético más pequeño con una resolución mayor y las curvas características de las transiciones, ambos con valores de energía del haz y corriente especificados.

Como ejemplo del espectro general se muestra a continuación el del oxígeno. El pico principal aparece en una energía de 510 eV y se pueden apreciar los distintos picos, hacia la izquierda, que acompañan a este. Esta es la forma característica que presentará la presencia de este elemento en una muestra cualquiera en esa zona.

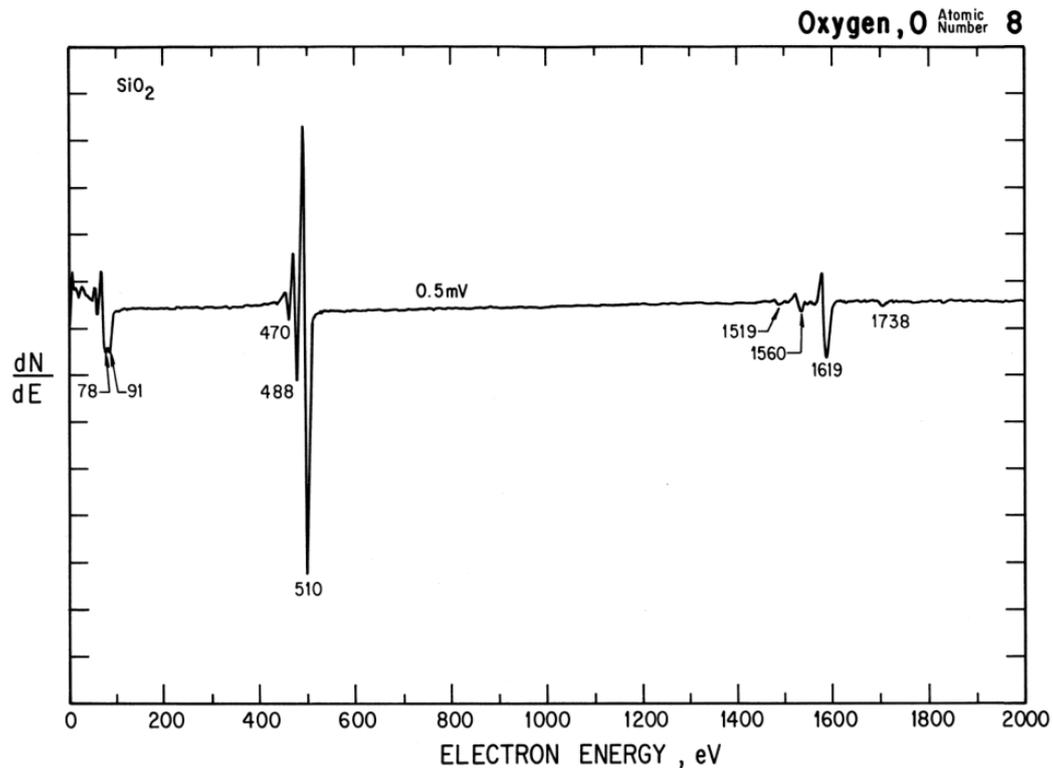


Figura 3.4. Espectro típico AES del O [9].

Estos datos no son exactamente igual que los que se encontrarán en nuestros experimentos, pero sí muy parecidos debido a las variaciones en el equipo usado para la realización de la técnica. Por ejemplo, en este trabajo se localiza al oxígeno de la figura 3.4 en una energía de 503 a 513 eV. Con esta información el personal de laboratorio puede ver las variaciones en las características del espectro con el fin de calibrar la técnica correctamente para una óptima obtención de los datos y su posterior análisis mediante un software apropiado.

## 4. ANÁLISIS DE LOS DATOS

Con la técnica AES se procede a estudiar dos células solares orgánicas las cuales presentaron fallos en el funcionamiento. El estudio de la composición superficial, capa a capa penetrando cada vez más, permitirá analizar las causas de los posibles fallos que pudieron darse en estos dispositivos.

Estas dos células solares se han fabricado en dos geometrías diferentes, una en arquitectura estándar y otra en arquitectura invertida, en la primera el contacto posterior es de Al, mientras que en la segunda es de Ag. En arquitectura estándar el electrodo de Al es el negativo, mientras que en la invertida se invierte el sentido de circulación de los electrones y el electrodo de Ag es el positivo. La capa fotoactiva es una mezcla de un polímero el poli-3-hexiltiofeno-2,5-diil (P3HT) y una molécula [6,6]fenil-C<sub>61</sub>-ácido butírico metil éster (PCBM), P3HT:PCBM (figura 4.1), en ambos dispositivos y el electrodo transparente también en ambos es una película de óxido de estaño dopado con indio (ITO), que en el caso de la geometría estándar hace de electrodo positivo y en el caso de la invertida de electrodo negativo. Para favorecer el movimiento de los huecos hacia el ITO (electrodo positivo) en la geometría estándar se ha incluido una película de una molécula pequeña basada en un derivado de indolocarbazol, PGP-1 (figura 4.2), que es buena conductora de huecos. Mientras, que a la de estructura invertida se le ha incluido una película de nanopartículas de ZnO, buen conductor de electrones para favorecer la movilidad de estos hacia la película de ITO que en este caso actúa como electrodo negativo. El proceso detallado de fabricación de ambos dispositivos se puede encontrar en [10-13].

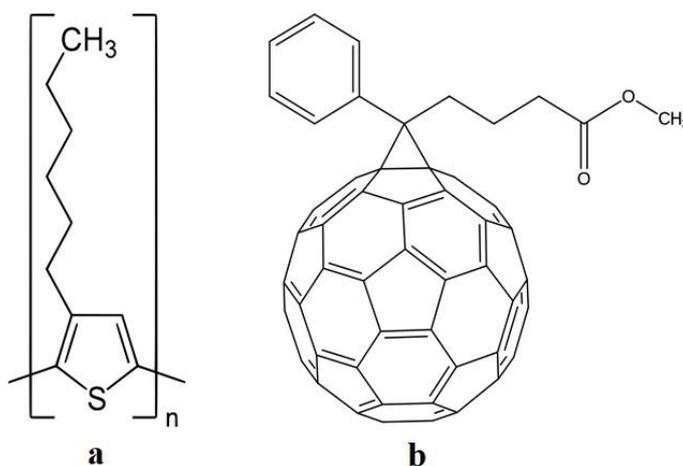


Figura 4.1. Moléculas de P3HT (a) y PCBM (b).

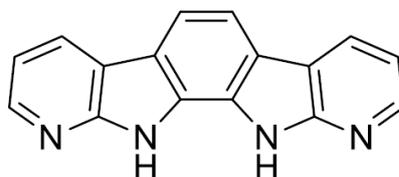


Figura 4.2. Molécula PGP-1.

La primera célula solar analizada es, a su vez, la primera que ha sido analizada por esta técnica en nuestro laboratorio. Esta se muestra en la figura 4.3 y su contacto posterior es de Al, por lo que nos referiremos a ella a partir de ahora como la célula solar de aluminio.

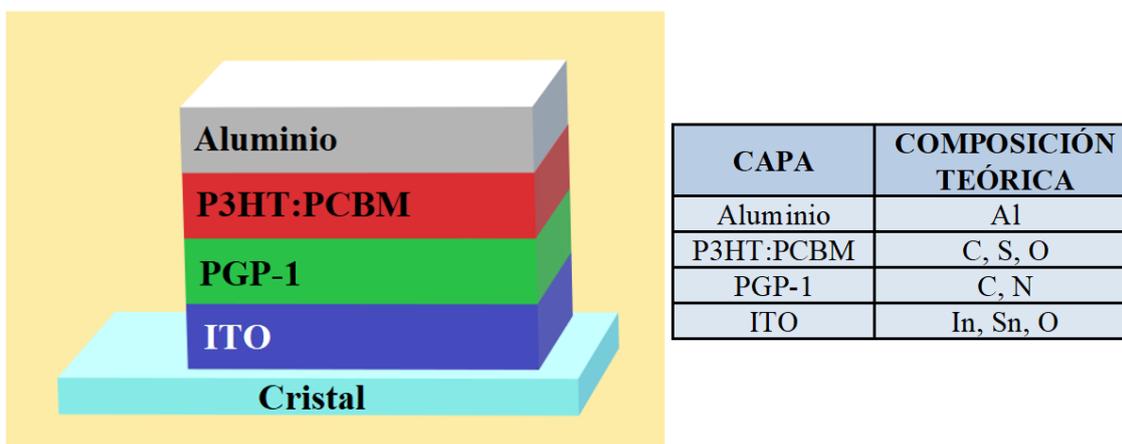


Figura 4.3. Esquema y composición de la célula solar de aluminio.

Por otro lado, en la segunda célula solar se pudieron optimizar algunos parámetros del bombardeo con iones de Ar como: una corriente iónica fija durante todo el experimento y la rotación de la muestra durante el bombardeo, en lo que se denomina rotación semi-Zalar, ya que en nuestro caso la muestra no gira 360 grados, si no 180 grados, esto permite que el cráter producido por el bombardeo iónico sea más homogéneo y los perfiles en profundidad tengan una mayor resolución [14]. En este dispositivo el electrodo posterior es de Ag, por lo que la denominaremos a partir de ahora célula solar de plata (figura 4.4).

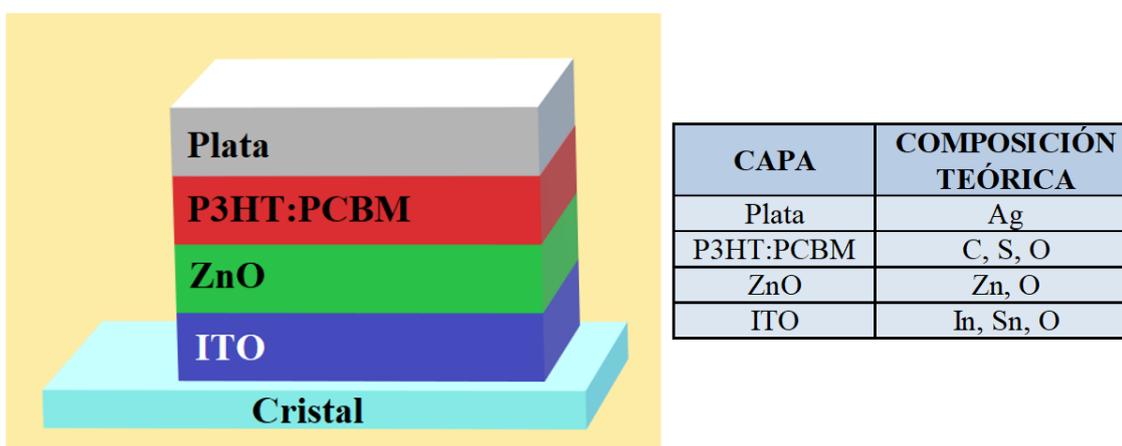


Figura 4.4. Esquema y composición de la célula solar de plata.

Conocer las distintas composiciones de las capas es de gran ayuda para saber por qué zona buscar en los espectros obtenidos con el software de adquisición de datos Auger. Cabe destacar, que la composición indicada en las tablas es meramente teórica, puesto que debido a los procesos de fabricación y el no tener capas abruptas, se encontrarán elementos no esperados que provienen de otras capas.

#### 4.1. Auger Data Acquisition Software por OCI

El software empleado es propiedad de “OCI vacuum microengineering” en su versión 7.031 de abril de 2006.

Con los datos obtenidos mediante el espectrómetro de Auger se pueden obtener los espectros para las diferentes profundidades, siendo la profundidad proporcional a la corriente iónica medida en la muestra en  $\mu\text{A}$  por el tiempo de bombardeo iónico en minutos.

Una vez abierto el archivo se pueden seleccionar los picos que encontramos en el espectro, mínimo y máximo, y seleccionar el elemento que queremos analizar en función de la energía en eV que se tenga en ese punto. Debido a que hay varios candidatos para una misma energía, es de gran ayuda conocer la composición de la capa a estudiar en ese momento junto con el uso del manual de referencia para comparar y ver los distintos picos presentes. A continuación, en la figura 4.5 se puede ver la interfaz junto a los elementos seleccionados y su composición en esa capa.

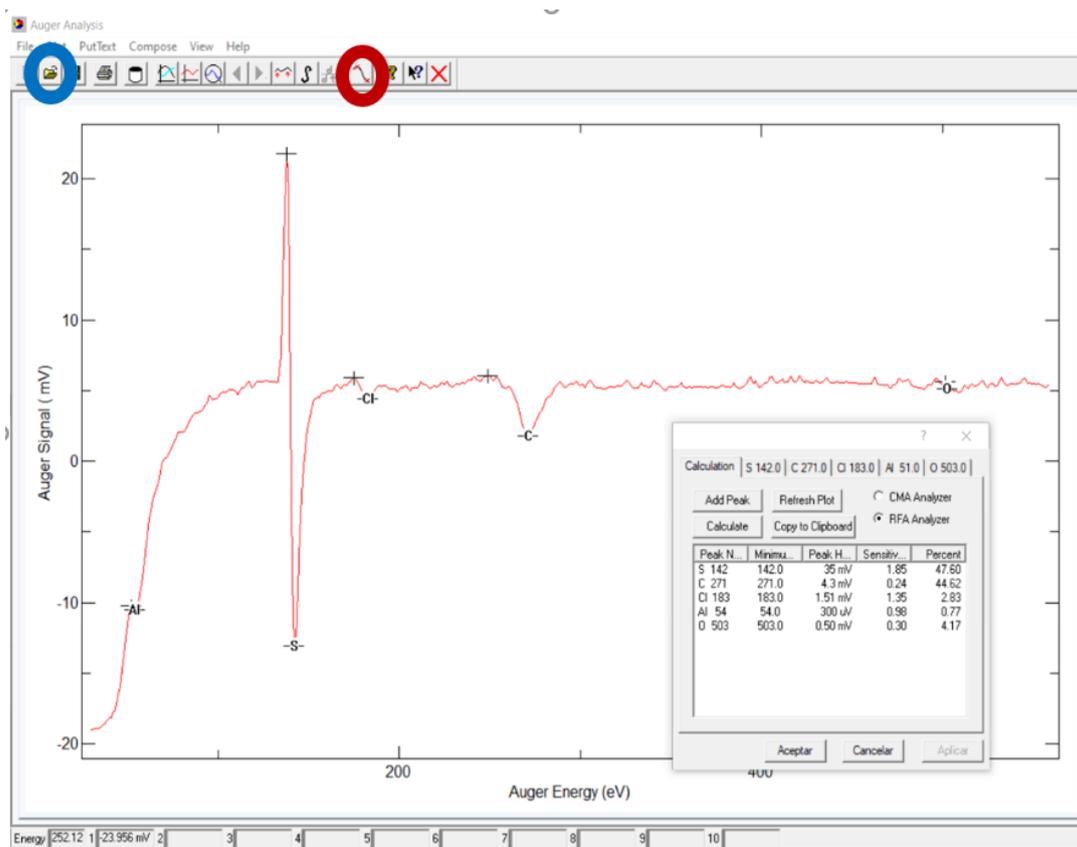


Figura 4.5. Interfaz del software de análisis.

En esta interfaz, los principales botones usados son los rodeados de azul y rojo, que son el de apertura de datos y el del menú para seleccionar los picos, respectivamente. Una vez se pincha en el botón de selección de picos, aparece la ventana con la que se pueden

añadir los mismos y calcular las composiciones de estos elementos. Se mostrará con más detalle posteriormente.

En la ventana principal también aparecen los distintos archivos abiertos en el momento, hasta un máximo de diez, figura 4.6. Es interesante el uso de varios de ellos abiertos a la vez para poder comparar distintos espectros consecutivos en cuanto a profundidad, puesto que deben presentar composiciones parecidas.

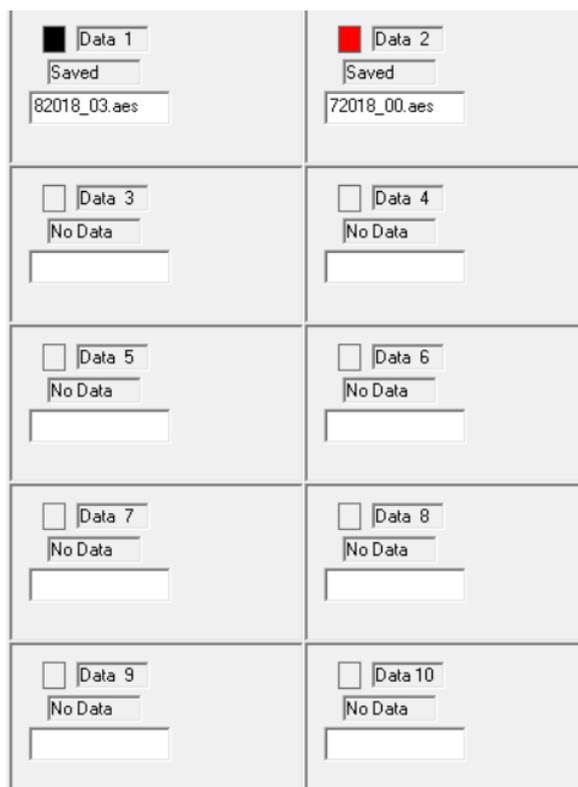


Figura 4.6. Detalle de la interfaz.

## 4.2. Procedimiento

Para el análisis de los datos, se abren los documentos y se analizan uno a uno. Con la información que se obtiene del análisis de todas las muestras tomadas se rellena una tabla de Excel con la información necesaria y útil para la caracterización de las células solares orgánicas y el estudio de estos perfiles que se obtendrán.

El procedimiento general de análisis de cualquier pico es el que se muestra a continuación:

1. Abrir el documento.
2. Entrar en la ventana de selección de picos (figura 4.5).
3. De manera visual se localiza uno de estos picos.

4. En primer lugar, se selecciona el mínimo y, acto seguido el máximo de la transición Auger. Una vez seleccionados se ajusta, si es necesario, con ayuda de las flechas a la derecha del cuadrante dedicado al mínimo o máximo tal y como se muestra en la figura 4.7, según corresponda. Con esto se consigue encontrar el punto exacto puesto que la selección manual con el ratón no siempre es precisa.

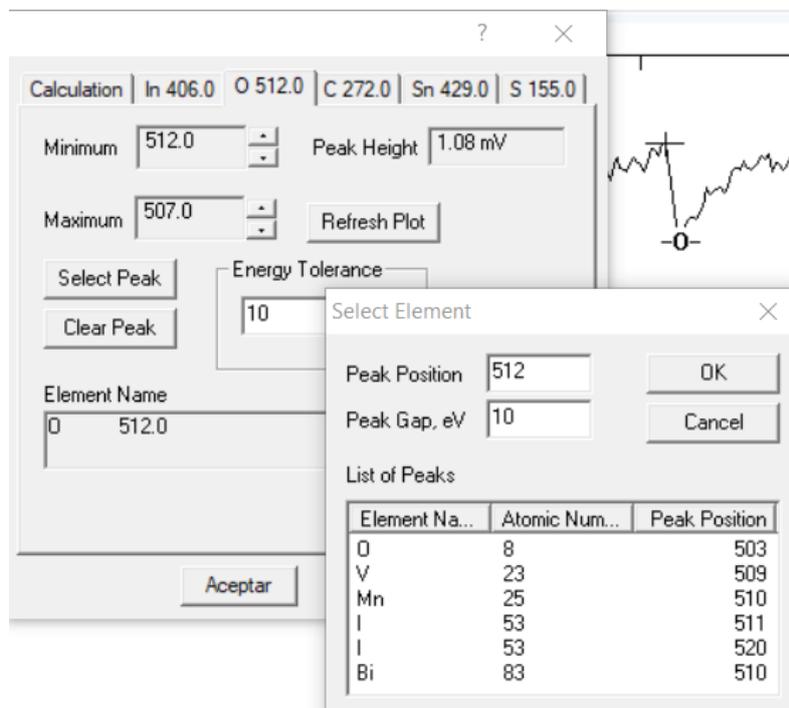


Figura 4.7. Detalle de selección de pico.

5. Una vez se tiene el mínimo y el máximo, se selecciona el elemento con el botón “select peak”. Se puede ver que al entrar en la siguiente ventana aparece una lista de distintos elementos, que tienen transiciones Auger en las proximidades del mínimo de la energía cinética seleccionada, entre los cuáles varios podrían ser candidatos. Aquí es importante tener una idea aproximada de la composición de la capa de la célula que se está estudiando, así como el uso de las tablas de referencia para ver la forma de los distintos picos y las energías de las diferentes transiciones Auger que produciría el elemento en cuestión. En caso de que no aparezca el elemento buscado en esa zona, o que ninguno de los que aparezcan tengan sentido en la célula, se puede ampliar el rango de energía cinética con la que el programa localiza de forma automática las diferentes transiciones. En nuestro caso suele darse cuando la presencia del oxígeno es pequeña, pero se conoce que lo hay o, en los espectros anterior y posterior aparece este elemento. Al ser el oxígeno un elemento que aparece desplazado en energía en el espectro, debido a que las condiciones experimentales de las tablas de referencia no son idénticas a las utilizadas en nuestros experimentos, por lo que un aumento en el rango de energías cinéticas ayudaría a la aparición en el listado. Este paso se muestra también en la figura 4.7, pudiéndose apreciar que el aumento de la

sensibilidad energética permite encontrar el oxígeno que, gracias a los diagramas de referencia, se conoce que se encuentra en esa zona.

6. Tras seleccionar todos los picos, se tienen varias pestañas. Siendo la primera de estas “Calculation” y el resto las correspondientes a los distintos picos encontrados, llamadas por el elemento en cuestión y su energía cinética, siempre que haya sido seleccionado. El aspecto de las pestañas correspondientes a cada pico y las utilidades en ellas se puede ver en la figura 4.7. Dentro de la primera pestaña es en la cual se añaden más picos con el botón “Add peak”. En esta se muestra una tabla con la información de todos los picos en la que, tras apretar el botón “Calculate” con la opción “RFA Analyzer” seleccionada, se obtendrán los porcentajes de concentración atómica de cada elemento en la muestra analizada. En la figura 4.8 se muestra la pestaña “Calculation” con las opciones requeridas para el correcto cálculo mencionado, así como los resultados de esta acción.

Peak N...	Minimu...	Peak H...	Sensitiv...	Percent
In 406	406.0	1.48 mV	0.76	19.27
O 512	512.0	1.08 mV	0.30	35.80
C 272	272.0	0.79 mV	0.24	32.39
Sn 429	429.0	0.44 mV	0.43	10.28
S 155	155.0	0.42 mV	1.85	2.26

Figura 4.8. Detalle de la pestaña “Calculation” con los porcentajes de concentración atómica.

7. En la tabla Excel que se ha preparado se introducen todos los porcentajes de los elementos encontrados para cada archivo de datos, los cuales se corresponden con la composición en cada zona estudiada de la célula. Una vez rellenada esta tabla, se realizan las distintas representaciones gráficas para cada elemento con el fin de ser estudiadas más adelante y comparar ambos dispositivos para la obtención de las conclusiones necesarias. Los perfiles obtenidos tras el análisis de todos los datos se exponen y explican en el capítulo 5, correspondiente a la caracterización de las células solares orgánicas.



### 4.3. Consideraciones

El apartado anterior describe de manera general y resumida cómo sería el análisis de una muestra mediante la técnica AES. Sin embargo, en la práctica hay diversidad de detalles a tener en cuenta, ya sea por complejidad del espectro obtenido o desconocimiento de la muestra. En esta parte se establecen dos tipos de consideraciones; en primer lugar, las que son de carácter general y aplican a ambas células solares por igual y, por otro lado, las específicas para cada una de las dos células en estudio debido a la diferencia en la composición de estas.

Además, se explican las dificultades que surgen en el análisis y cómo tomar la decisión óptima en base a la experiencia en el uso del software y la familiarización con ambas células.

#### 4.3.1. Consideraciones generales

En primer lugar, se tratan los aspectos que afectan a ambas células en todas sus capas por igual, así como comentar las distintas opciones que tenemos en el programa para un mejor análisis. Esta información sirve para complementar el procedimiento explicado en el apartado anterior en ciertos casos en los que se complica el correcto análisis de la muestra.

- Cuando se está analizando la mayoría de los espectros nos encontramos con un pico en una energía cinética en torno a 215 eV, la cual se corresponde con el Ar. Este pico no se va a tener en cuenta puesto que es el elemento que se ha usado para bombardear la muestra, haciendo esto que, siempre esté presente en el análisis. La localización del pico de Ar puede ser de gran utilidad cuando se presenta un espectro con demasiado ruido, dando una idea de la sensibilidad requerida para localizar los demás puntos presentes en esa toma de datos.
- En algunos casos, cuando se están seleccionando los mínimos y máximos de algún pico, se observará que alguno de ellos se desplaza casi horizontalmente, no permitiendo la correcta selección de este con las flechas mencionadas anteriormente. La mejor forma de elegir el punto correcto en esta situación es observar el valor de “Peak Height” que se muestra en la figura 4.9, el desplazamiento vertical del pico mínimo del C es inapreciable cuando se cambia la energía, por lo que el máximo valor en este recuadro permite elegir la energía correcta. Se corresponde con el voltaje pico a pico que, posteriormente, el programa empleará para calcular la concentración atómica en la muestra del elemento en cuestión.

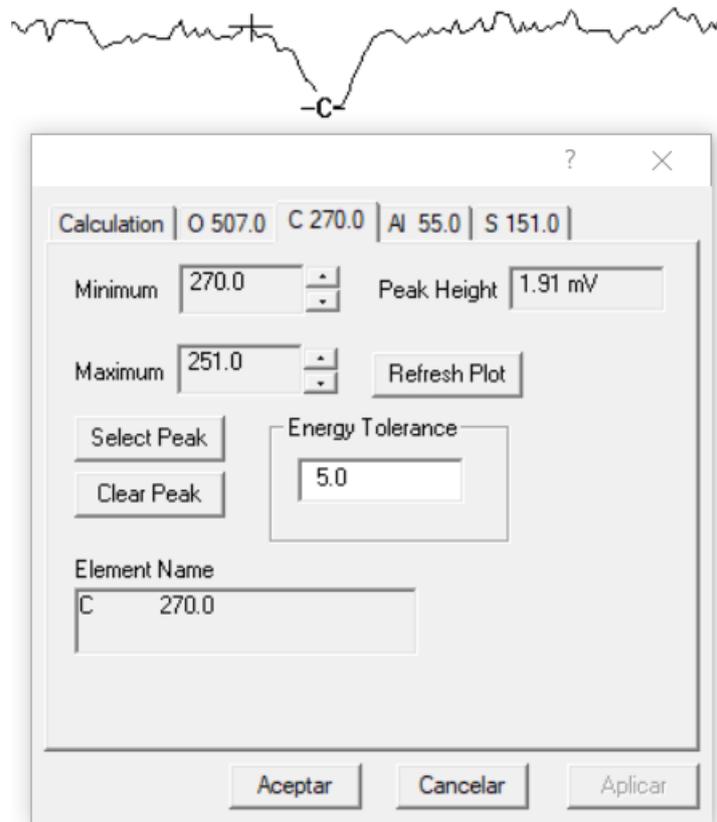


Figura 4.9. Detalle de “Peak Height” del C.

- En ocasiones se puede dudar entre la selección de un elemento u otro debido a la aparición de picos lugares similares. Es muy importante conocer que la mayoría de los elementos presentan una serie de picos más pequeños en las proximidades anteriores a la aparición del pico que se analiza. Estos picos más pequeños se deben a transiciones Auger menos intensas producidas por un mismo elemento. Cuando estos picos más pequeños son más notables pueden dar lugar a confusiones y pensar que pueden ser otros que también están presentes en la célula solar analizada. Para evitar estos problemas, cuando un elemento pudiera aparecer en zona en la que no debiera, hay que revisar en la guía de referencia los picos de las transiciones Auger del siguiente elemento, con mayor energía, localizado en el espectro y así ver si esos picos pequeños pueden pertenecer al mismo, permitiendo descartar la selección del elemento que plantea dudas de su aparición. Se puede apreciar cómo sucede en el caso del N con el In en la figura 4.10, ya que el pico del N coincide con una de las transiciones de menor energía del In. Se puede ver que, por la sensibilidad usada para el Sn y el C, tendría sentido seleccionar un pico en la zona de la energía de 350 eV debido al ruido que presenta la muestra, pero, al ver todos los picos que presenta el In y ser una de las últimas capas, se descarta la selección del N. Para poder ver estas líneas solo hay que seleccionar el elemento en cuestión en la ventana de selección de elementos “Select Element”.

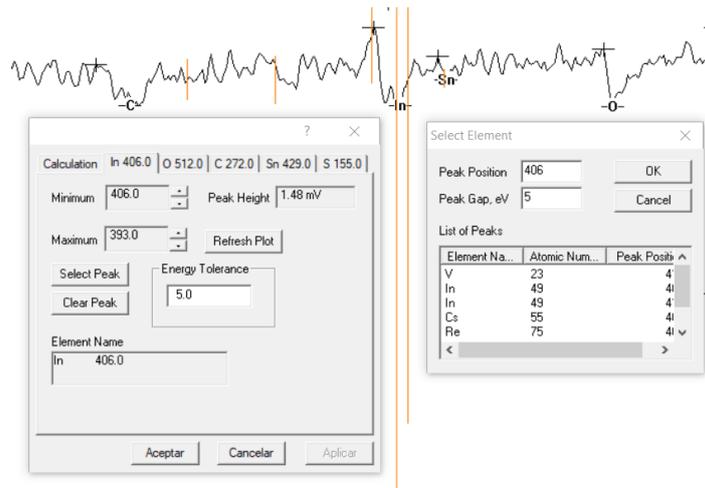


Figura 4.10. Detalle de transiciones Auger de un mismo elemento.

- Para encontrar ciertos elementos en el caso que sean pequeños sus picos y no estén exactamente en la energía cinética especificada en el software, como suele pasar en caso del O, se aumenta el rango de energías cinéticas de 5 eV a 10 eV. En el caso de que con un rango de 10 eV no aparezca, la diferencia ya sería considerable por lo que no se tendría este supuesto elemento.

Como se comenta al comienzo del capítulo, ambos dispositivos tienen en común la capa fotoactiva y la película de ITO. Ambas tienen elementos característicos de los cuales, algunos están presentes en otras capas, como es el C, S y O con unas energías cinéticas de referencia de 272, 152 y 510 eV, respectivamente. La forma y localización de estos tres elementos se puede ver en la figura 4.11. El O presenta varios picos, por lo que se selecciona el de mayor tamaño, coincidiendo con la energía mencionada en un rango de 5-10 eV, siendo los picos más pequeños situados a su izquierda transiciones Auger de menor energía como se mencionó anteriormente.

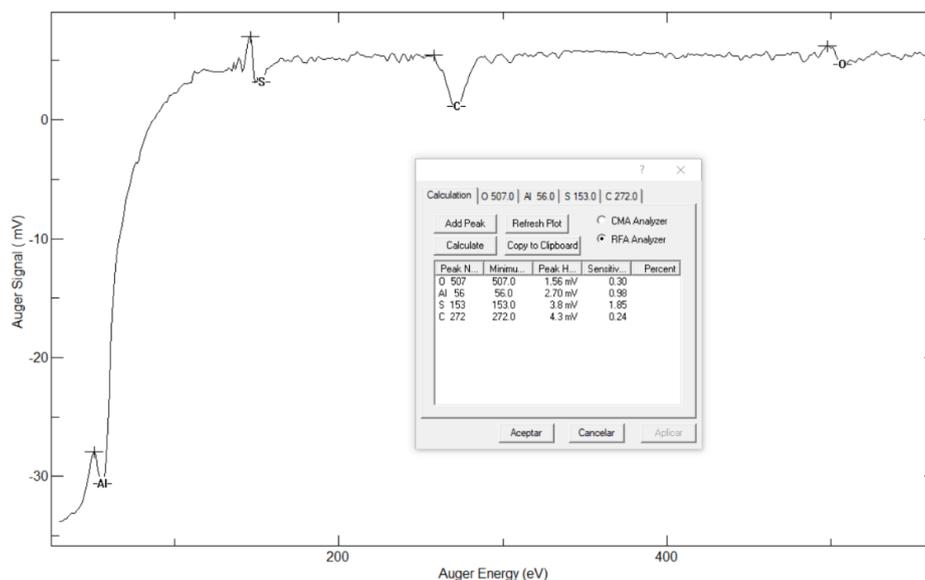


Figura 4.11. Forma y localización de los picos de C, S y O.

Conforme a la película de ITO, que está caracterizada principalmente por In y Sn, se debe tener en cuenta lo siguiente. El In tiene el pico mínimo doble, siendo el de mayor energía (más a la derecha) el que se selecciona. Se corresponde con una energía cinética teórica de 404 eV. La figura 4.12 muestra la localización de estos dos elementos en los espectros de Auger.

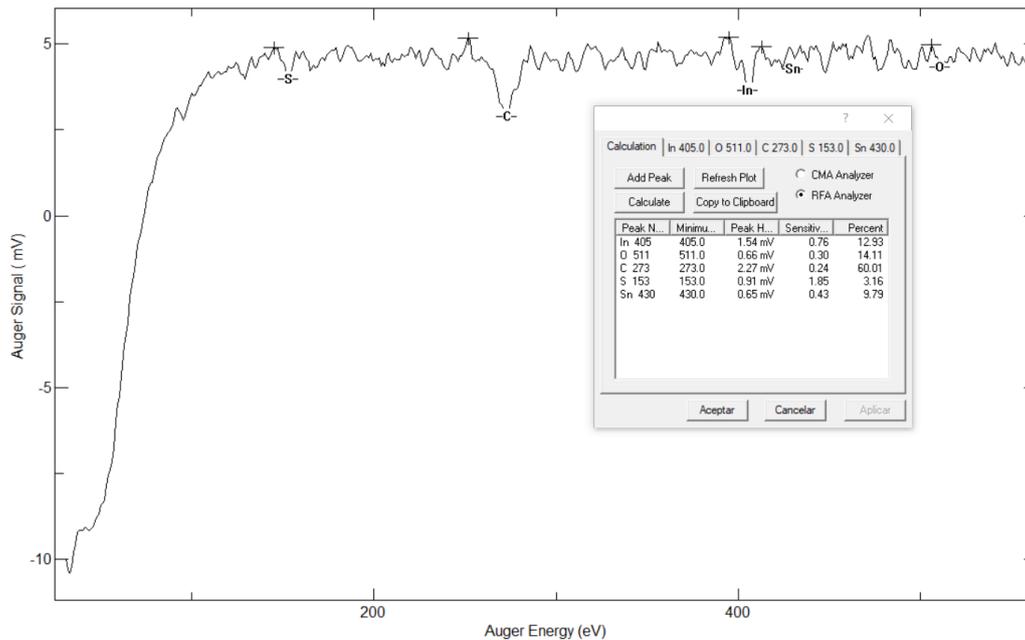


Figura 4.12. Forma y localización del In y Sn.

El Sn, como se muestra en la figura 4.13, presenta sus dos principales picos de energía de Auger en 430 y 437 eV. Además, es difícil de ver en los espectros, pero en el momento que se sabe de su presencia se puede encontrar seleccionando los picos correspondientes, aunque haya ruido en esa zona y se pueda pensar que también lo es. Es muy importante la selección de este, porque si se omitiera la caracterización de esta última capa es errónea. Por motivo de esto; para la obtención de un mejor análisis; en la célula solar de aluminio se ha escogido el de 430 eV, mientras que en la célula solar de plata se ha optado por el de 437 eV.

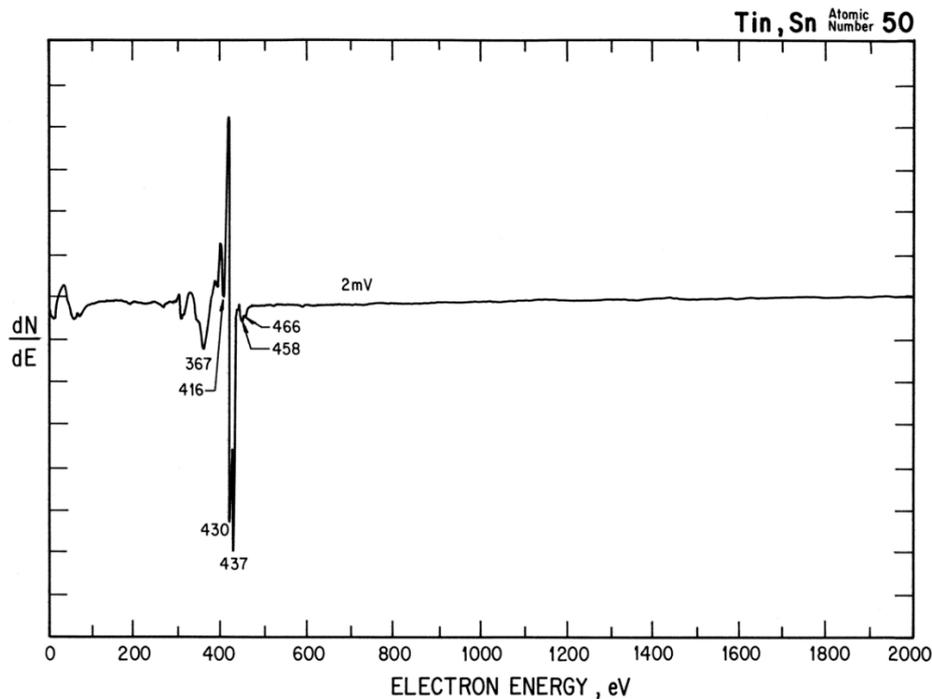


Figura 4.13. Espectro del Sn [9].

Es recomendable revisar los datos, una vez analizados, gráficamente. Con esto se puede ver que la evolución del porcentaje de un elemento en la composición, de forma ascendente o descendente, se produzca de manera progresiva y sin saltos extraños que alteren esta continuidad. Cuando no se ha tomado un elemento en un dato porque el pico no se apreciaba lo suficiente o era demasiado pequeño que podía hacerse pasar por ruido, hasta en espectros con muy poco, una segunda revisión permitía que tras su selección la gráfica se ajustara de mejor manera, dando lugar a un mejor perfil más acorde con la composición real.

#### 4.3.2. Consideraciones particulares

Debido a que las dos células solares presentan dos de sus capas distintas entre ellas, hay ciertas características en los espectros por motivo de los elementos presentes.

##### 4.3.2.a. Célula solar de aluminio

La película de aluminio es la primera que se encuentra al analizar la muestra, donde los elementos que deben aparecer principalmente son C, Al y O. No se ha presentado ninguna dificultad en el análisis de esta primera zona de la célula, obteniéndose un perfil decreciente del Al muy bueno, acorde a la teoría. Pese a ello, también aparecen otros elementos los cuales se comentan en el análisis de los resultados.

El pico correspondiente al Al es el de energía cinética 51 eV, aunque en la práctica se ha encontrado siempre en torno a 55 eV. En la siguiente imagen (figura 4.14) se muestra su forma y localización:

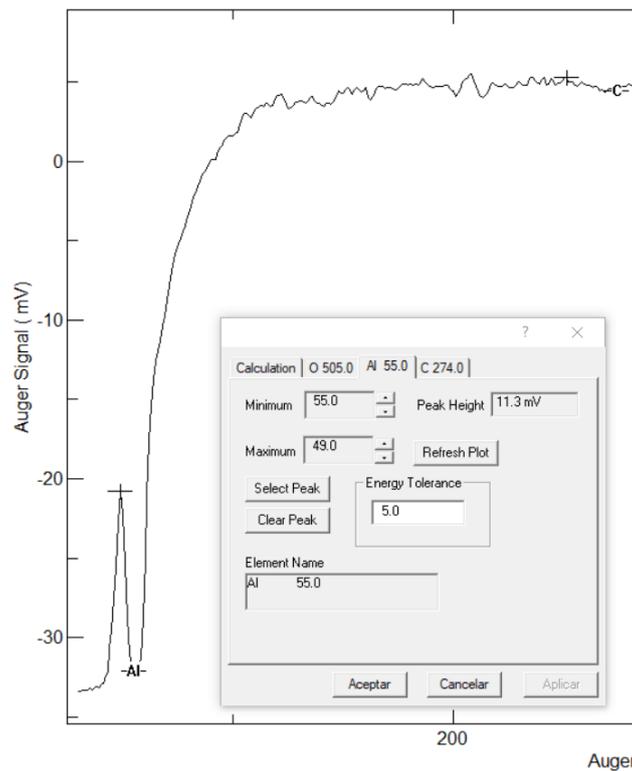


Figura 4.14. Forma y localización del Al.

El N es muy difícil de detectar, debido a su bajo factor de sensibilidad y al solapamiento de otras transiciones Auger. En la práctica se ha visto que no se puede encontrar este elemento en la capa compuesta por el mismo, la PGP-1. Como ejemplo de ello, se tiene la siguiente imagen, figura 4.15.

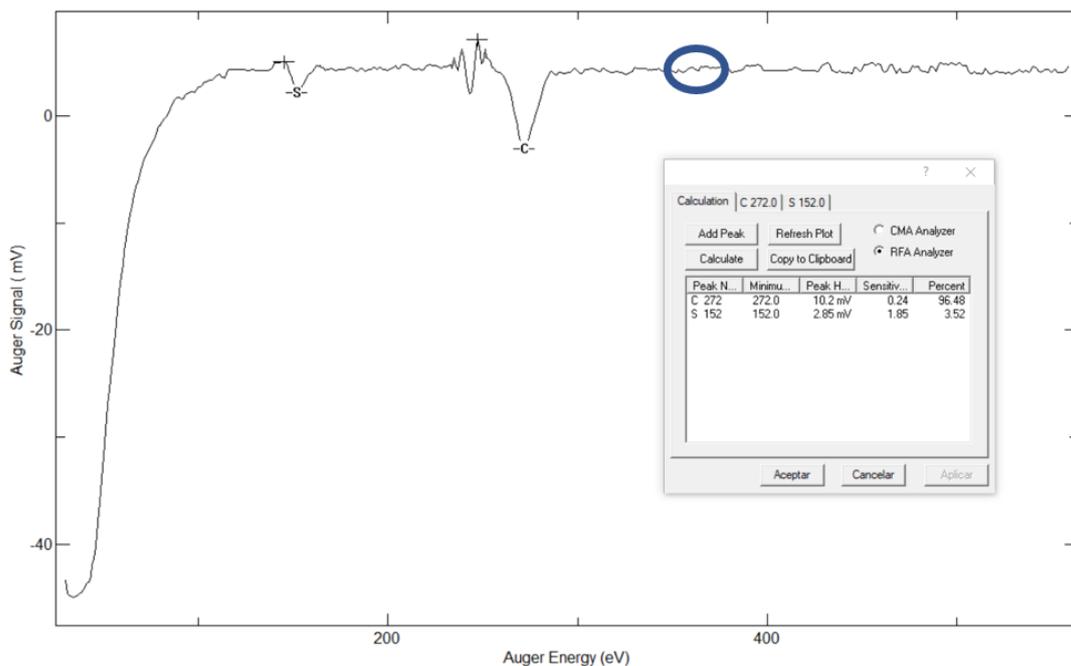


Figura 4.15. Localización del N.

En la zona señalada debería encontrarse el N, ya que es el espectro que corresponde a la carga acumulada de bombardeo iónico de  $7500 \mu\text{A}\cdot\text{min}$ . Esta zona es justo la anterior a la última capa, la lámina de ITO. Si se tuviera información de la presencia del nitrógeno en datos anteriores o posteriores se podría seleccionar al conocerse su localización.

Es interesante señalar el conjunto de dos picos que se muestran antes del C. En el desarrollo del análisis de todas las muestras aparecían eventualmente, empezando en una energía inferior y avanzando a energías superiores según se profundizaba en la muestra. No contiene ningún elemento que pueda estar presente en la célula y, viendo la evolución de este pico y su desplazamiento en los espectros en diferentes partes de la muestra, se puede deducir que es una posible interferencia (ruido electrónico) en la comunicación del espectrómetro con el sistema informático.

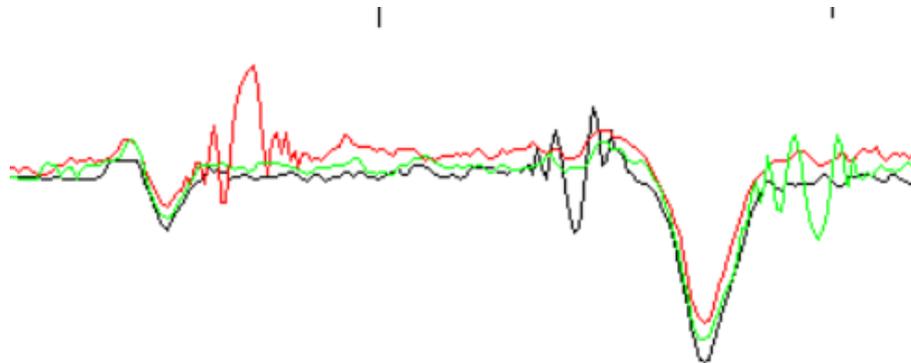


Figura 4.16. Superposición de espectros con distintas cargas. Detalle del ruido electrónico.

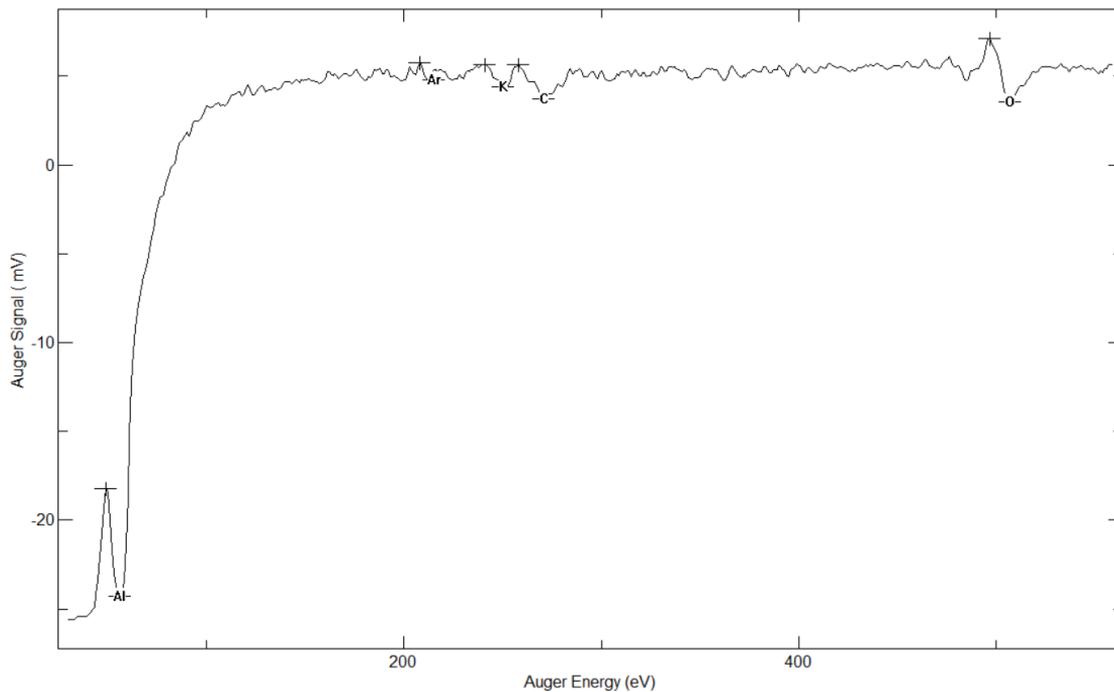
La imagen (figura 4.16) muestra tres datos consecutivos siendo el de color negro el mencionado en la anterior y, el rojo y verde los espectros anterior y posterior, respectivamente. Por motivo de este desplazamiento se toma la decisión indicada anteriormente. Este comportamiento se ha dado en otras zonas de la célula solar, llegando incluso a desplazarse hasta los 500 eV.

Se han encontrado Cl y K en pequeñas cantidades, siendo contaminantes en la muestra. El primero de ellos aparece en la superficie y desaparece progresivamente al poco de profundizar con el haz de iones. En cuanto al K, se tuvo la duda de considerarlo o no debido a que su porcentaje en la composición era muy bajo (en torno al 5% o menor). La decisión de tomarlo en cuenta se debe a:

- sabiendo que el Ar está presente en todos los espectros, se ha usado como referencia para ver un tamaño de los picos que no sean ruido. Esto no es suficiente para elegir o seleccionar un pico, puesto que no todos los espectros tienen la misma sensibilidad, pudiendo verse alterada por mínimos cambios;
- tiene una altura de picos similar a la del C, aunque algo inferior;

- analizando los espectros anteriores y posteriores se aprecia su evolución en el momento de la aparición del elemento hasta reducirse a cero, estando presente en 8 de ellos.

Los dos primeros motivos que dan lugar a esta decisión se pueden ver en la figura 4.17. La evolución del elemento en los espectros sería una superposición de ellos que mostraría la disminución en la distancia pico a pico con un aspecto similar a la figura 4.16.



*Figura 4.17. Forma y localización del K.*

También sirve esta imagen (figura 4.17) para mostrar la localización del K en el espectro con su energía cinética de 252 eV. El resto de los picos de esta célula, excepto el Cl, son los mencionados en las características generales, por lo que se pueden localizar siguiendo esas recomendaciones. El del Cl toma la siguiente forma con una energía cinética de 181 eV, figura 4.18.

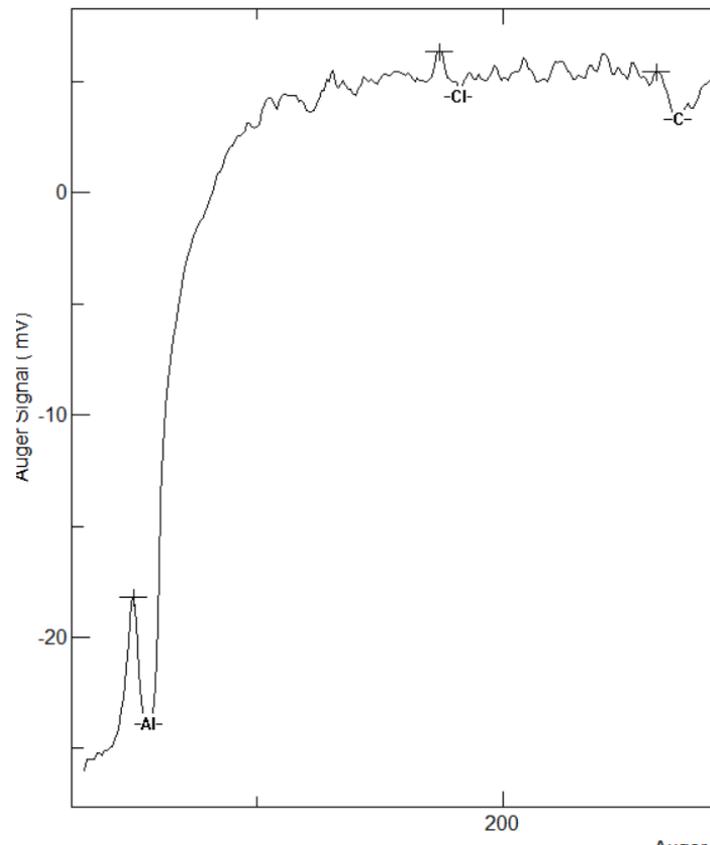


Figura 4.18. Forma y localización del Cl.

#### 4.3.2.b. Célula solar de plata

El análisis de esta muestra ha sido más sencillo que la de aluminio puesto que los espectros no tenían tanto ruido como algunos de los encontrados en la célula de aluminio y, además, no se encontraron prácticamente ningún dato anómalo o comportamiento extraño de la evolución de los elementos. Esto ha permitido un análisis más rápido y sin necesidad de revisar los datos con sus perfiles para poder ajustar los mismos.

El contacto posterior de Ag es la primera capa a analizar, en la cual se puede encontrar C principalmente, además de Ag. Hay que tener en cuenta, al igual que en la célula solar de aluminio, la posible presencia de O y S, en concreto en la zona más superficial. En efecto, se tiene presencia de un alto nivel de oxígeno en la capa la superficie junto a S que disminuye según se profundiza. Esto se comenta en más detalle en el siguiente capítulo del análisis de los resultados. La Ag tiene una energía cinética de 354 eV en el software. Su forma es similar a la del In, con dos posibles picos mínimos, de los cuales se selecciona el de más a la derecha. En la figura 4.19 se muestra junto a su localización en los espectros.

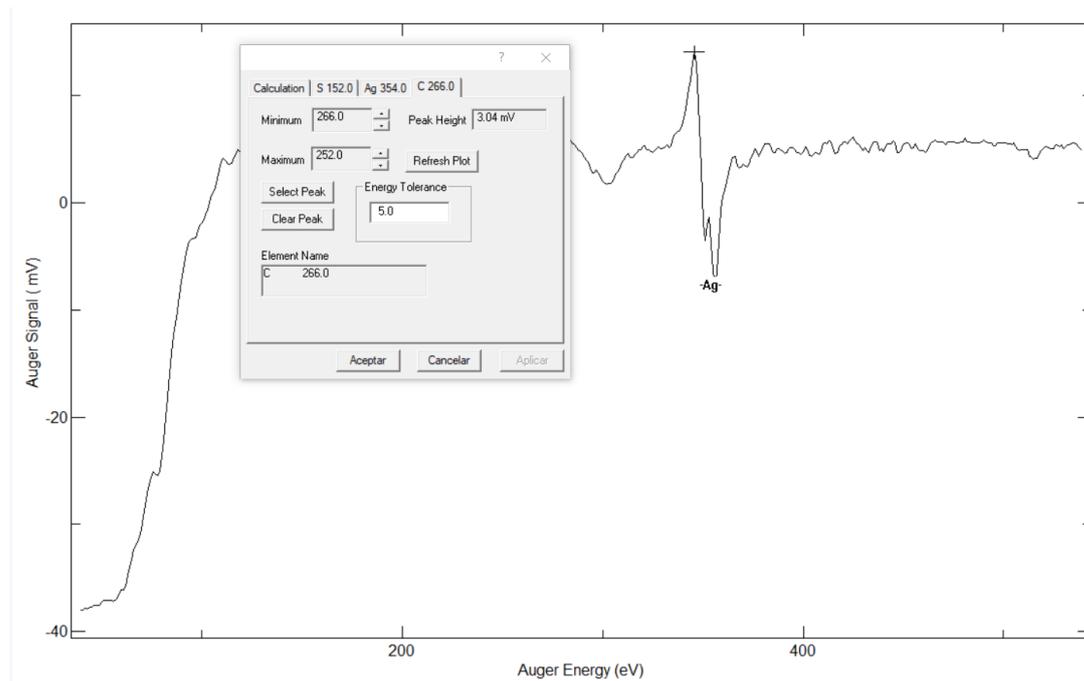


Figura 4.19. Forma y localización de la Ag.

La otra diferencia de este dispositivo es en la capa anterior a la lámina de ITO, siendo una película formada por nanopartículas de ZnO, como se ha mencionado al comienzo del capítulo. Cuando se estaban analizando las muestras, se observa la aparición del indio bastante antes de lo esperado. Esto se debe, como se comentará en el análisis de los resultados, a que la capa de ZnO presenta una alta cantidad de huecos entre las nanopartículas del compuesto haciendo que el indio de la siguiente capa aparezca antes. Los principales elementos a encontrar en esta capa han de ser O y Zn, junto a C en un alto porcentaje acompañado de algo de S presente en toda la muestra. El Zn presenta una energía cinética teórica según el software de 107 eV, por lo que en la práctica se encontrará en torno a este, tal y como se muestra en la figura 4.20. Cabe destacar que es un pico con un tamaño pequeño, es decir, no es pronunciado como puede ser el de C o Ag. A pesar de esto, su localización es bastante sencilla debido a la poca presencia de ruido electrónico en esta muestra y el no haber otros elementos de esta capa con picos secundarios en esa energía.

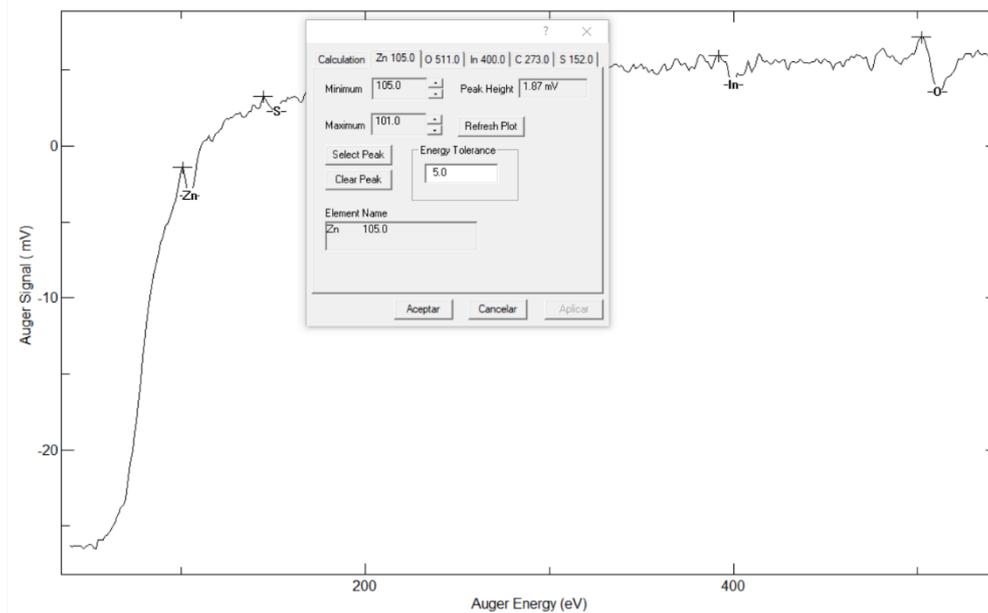


Figura 4.20. Forma y localización del Zn.

Cabe destacar que la presencia de las nanopartículas de ZnO también están presentes en la capa lámina de ITO, siendo la interfase entre estas dos capas la que más porcentaje de Zn hay en la composición química de la célula solar.

El análisis de la célula solar de plata sí que ha presentado algunas dificultades pese a que no se expliquen en este apartado. Esto se debe a que la mayoría de los problemas son relacionados con el análisis general de una muestra, en la cual se tienen que aplicar la mayoría de las consideraciones generales explicadas al principio de este apartado. Debido a la mejor fabricación del dispositivo y el tipo de análisis con la técnica AES sin dejar la muestra fija durante todo el proceso ha permitido esto.

#### 4.4. Ejemplo de análisis

Para concluir el capítulo se expone la realización de uno de estos análisis en el cual se han debido tener en cuenta las consideraciones y recomendaciones descritas en este. El procedimiento del análisis es el explicado en el apartado 4.2. Con esta información se puede hacer el uso del software de la mejor forma posible y analizar de manera óptima los datos tomados.

La célula solar de plata ha sido la elegida para este ejemplo, puesto que presenta algo de ruido y los picos no se ven con mucha claridad. Además, hay presencia de elementos que a simple vista no se podría saber si están presentes. El espectro mostrado a continuación (figura 4.21) corresponde al de análisis con una carga acumulada de bombardeo iónico de 13300  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ .

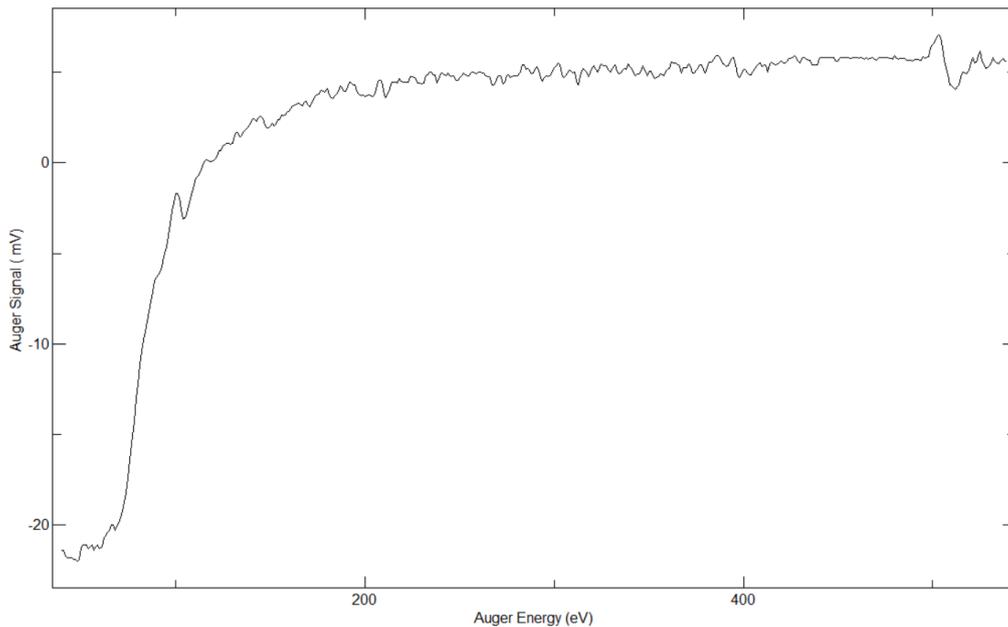


Figura 4.21. Espectro con carga acumulada  $13300 \mu A \cdot \text{min}$  de la célula solar de plata.

Esta carga es la correspondiente a una elevada profundidad, cercana a la lámina de ITO o incluso tratarse de esta. Por ello se representan en la figura 4.22 las principales zonas a observar, siendo algunas aparentes a simple vista y otras por la posible presencia de estos elementos. Para decidir si es correcto tomar mínimos en estas zonas se estudiarán los datos con carga acumulada inmediatamente inferior y superior, pudiendo ver si esos espectros presentan menor ruido y una mayor facilidad para la localización de los picos.

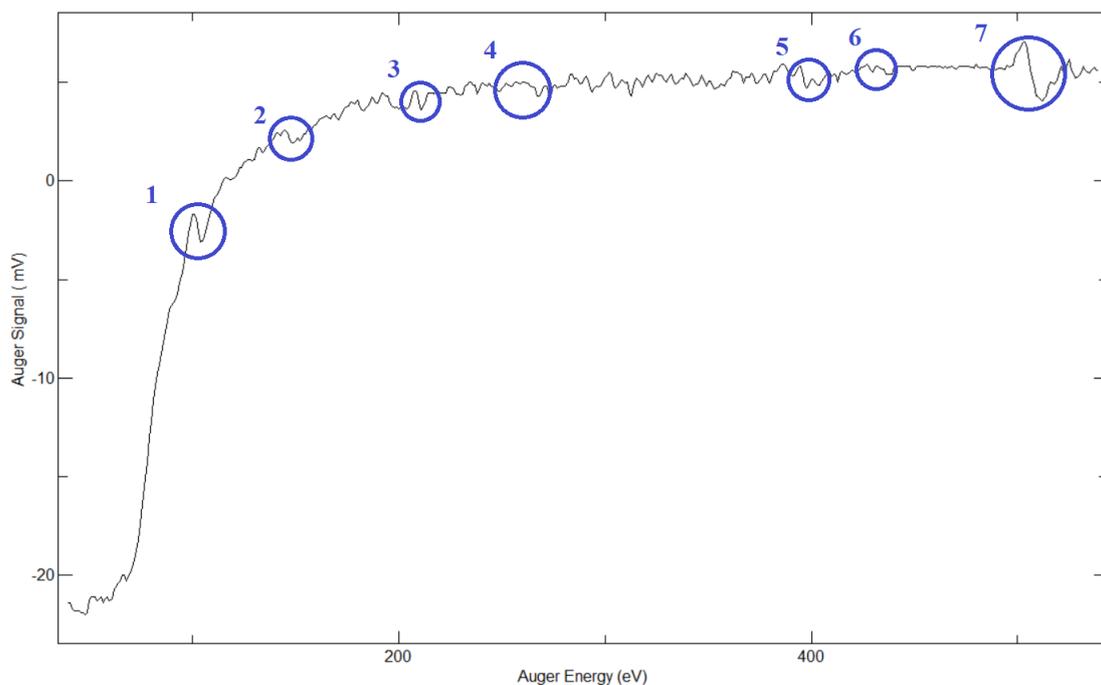


Figura 4.22. Zonas de interés del espectro a analizar.

1. Pico con una energía cinética de 104 eV en la zona del Zn.
2. Posible pico en la zona del S con una energía cinética de 149 eV.
3. Zona en la que se encuentra el Ar (215 eV), el cual permite decidir la selección de picos frente al ruido electrónico al estar presente en todos los espectros.
4. Localización del C con una energía de 268 eV en este caso.
5. Pico en 403 eV correspondiente al In que aparece en los espectros anteriores.
6. Posible aparición de Sn con 437 eV al estar analizando a una profundidad que muy probablemente corresponda con la lámina de ITO.
7. Mayor pico presente en el espectro, 512 eV, correspondiente con el O.

Por ser las zonas 1 y 7 muy fácil de identificar, seleccionamos los picos presentes. Siendo el Zn y el O, como se ha mencionado. La figura 4.23 muestra este paso del análisis. El primero de estos se puede seleccionar sin problema, pero para el O se requiere aumentar la sensibilidad de 5 a 10 eV para encontrar el pico, al ser 512 eV la energía del pico en cuestión.

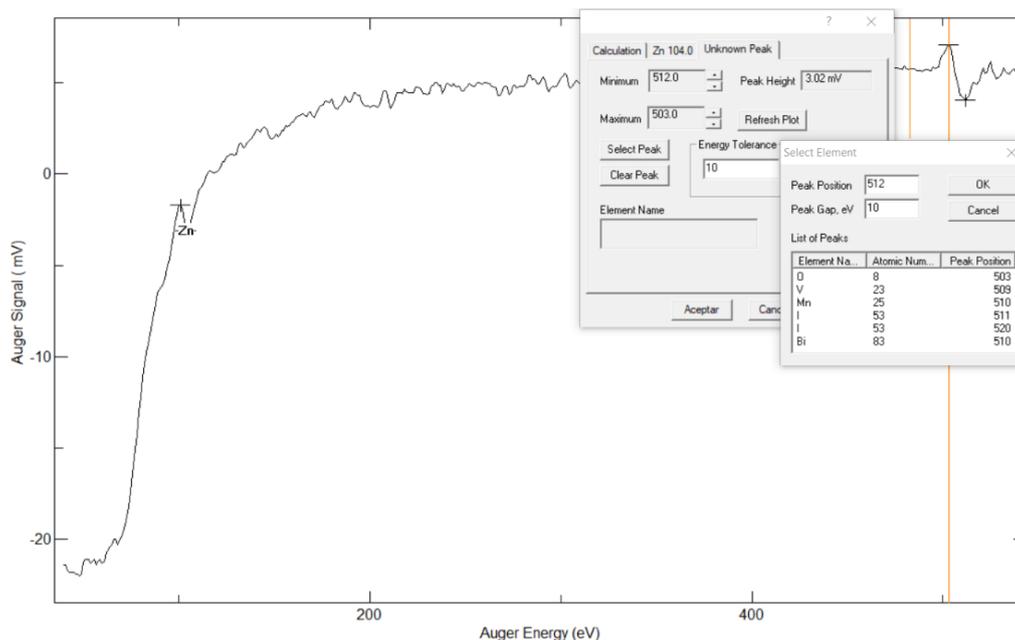


Figura 4.23. Selección de los picos de Zn y O en el espectro a analizar.

Para confirmar la selección de los distintos picos explicados hay que fijarse en la figura 4.24 correspondiente al espectro de la muestra con una carga de 12700  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ , anterior al espectro a analizar. En efecto, estos dos elementos aparecen por lo que refuerza la selección de estos. Además, se ven los distintos elementos que se tienen, puesto que es muy probable que también aparezcan en el siguiente espectro, el que se está estudiando. Gracias a ello y a la sensibilidad para localizar visualmente los puntos gracias al Ar, se puede concluir la presencia de S, C e In, correspondientes a las zonas 2, 4 y 5, respectivamente.

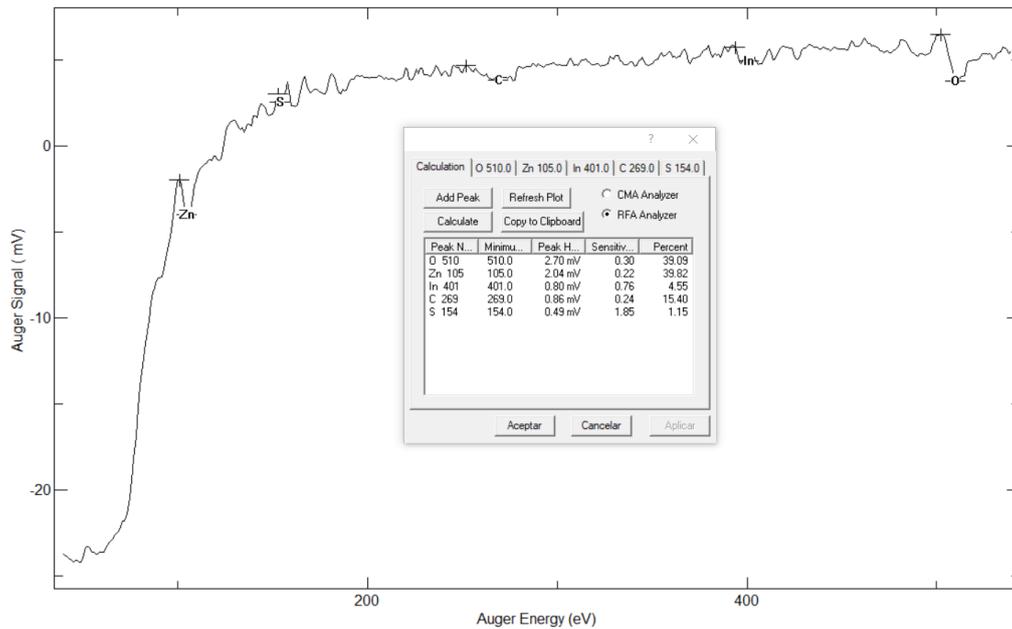


Figura 4.24. Espectro y composición de la célula solar de plata con una carga de 12700  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ .

Una vez seleccionados estos picos se tienen los elementos mencionados inicialmente de todas las zonas a excepción de la zona 6, mostrado en la figura 4.25. Esta zona podría ser el lugar de aparición del Sn por primera vez en la muestra, significando esto el comienzo de la última capa, la lámina de ITO.

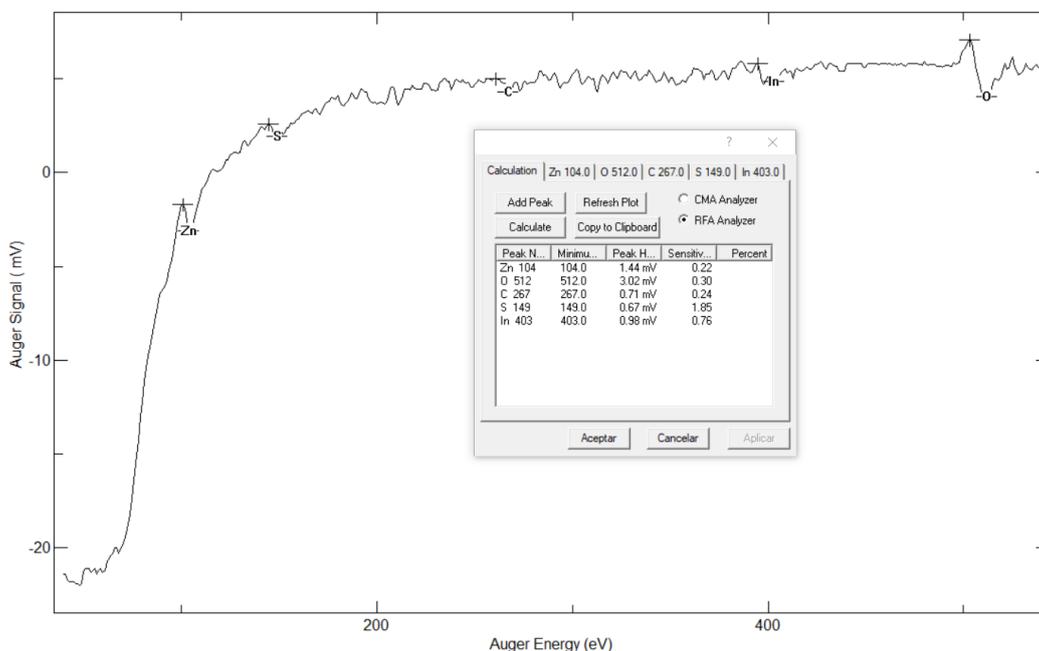


Figura 4.25. Elementos inicialmente localizados en el espectro de carga 13300  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ .

El siguiente espectro al analizado se corresponde al de carga acumulada por bombardeo iónico de 13900  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ , mostrado en la figura 4.26. Aquí se puede ver que la zona energética de en torno a 437 eV no presenta casi ruido electrónico, pudiendo verse

con claridad un pico, aunque de tamaño reducido, de Sn. Con esto se puede confirmar la presencia de este elemento en el espectro a analizar.

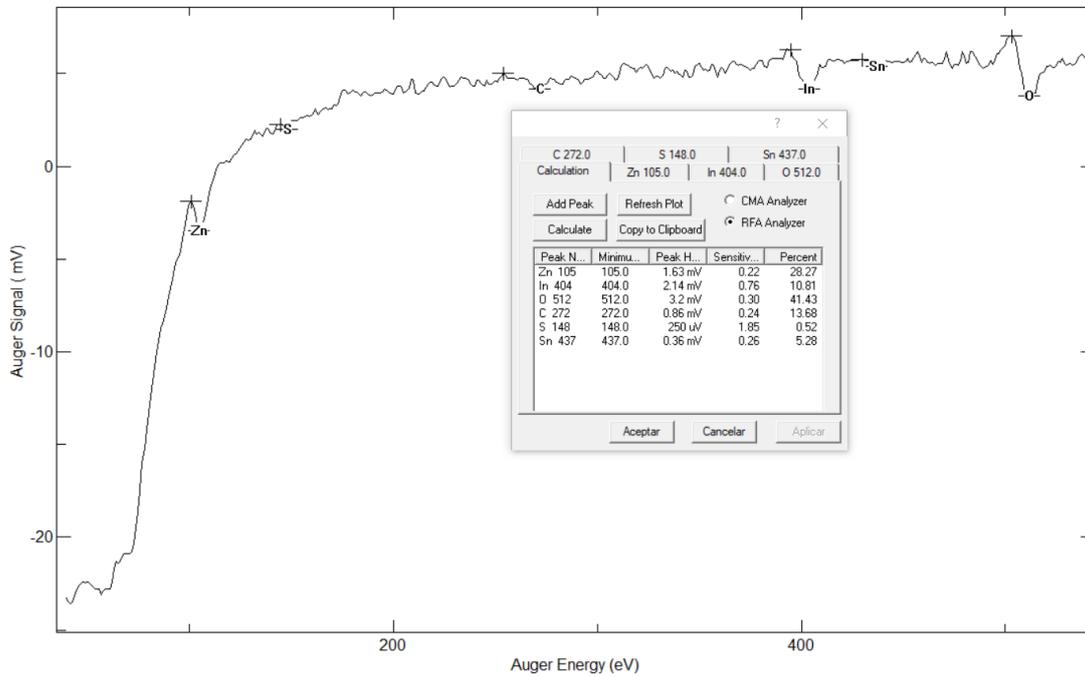


Figura 4.26. Espectro y composición de la célula solar de plata con una carga de 13900  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ .

Para concluir, se incluye el Sn en la zona 6 anteriormente mencionada, permitiendo calcular la composición atómica de la célula solar de plata para una carga de 13300  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ .

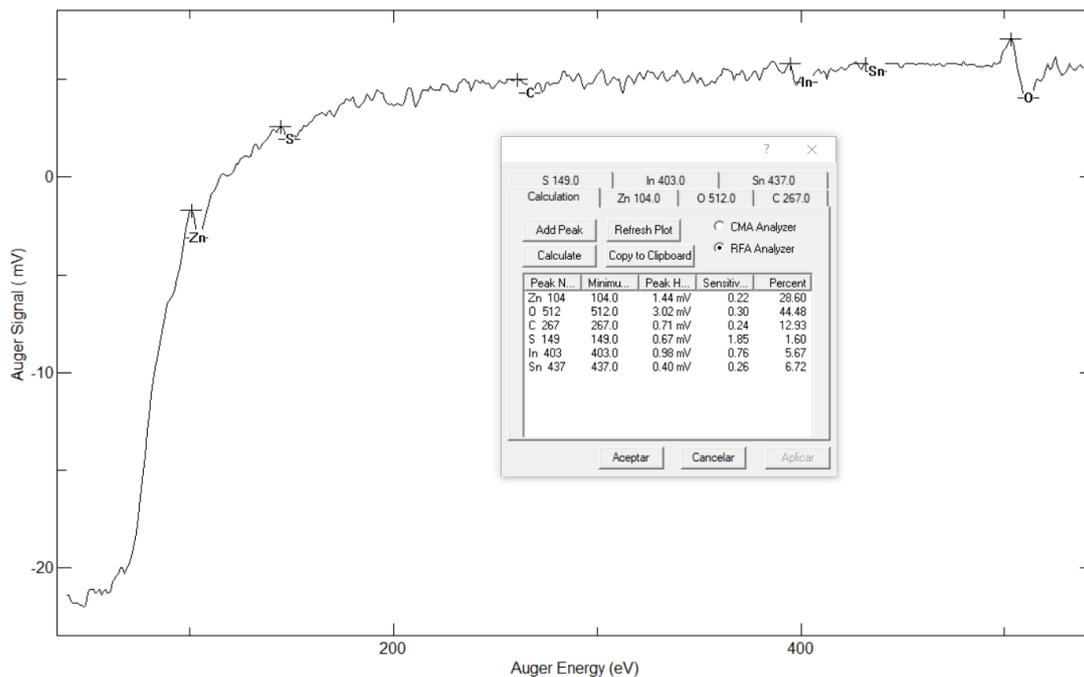


Figura 4.27. Espectro y composición de la célula solar de plata con una carga de 13300  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ .



#### 4.5. Resultados obtenidos

Tras el análisis de los datos y la obtención de los porcentajes de concentración atómica para todos ellos, se han representado en tablas que serán de utilidad posteriormente para la caracterización de las células solares orgánicas estudiadas.



#### 4.5.1. Concentración atómica de la célula solar de aluminio

Carga iónica acumulada ( $\mu\text{A} \cdot \text{min}$ )	% C	% S	% Al	% O	% Cl	% In	% Sn	% K
0	45	48	1	4	3	0	0	0
50	36	0	24	34	6	0	0	0
100	11	0	37	52	0	0	0	0
150	30	0	30	39	0	0	0	0
200	37	1	27	33	2	0	0	0
250	2	1	36	56	0	0	0	5
400	28	0	22	43	0	0	0	7
450	11	0	30	53	1	0	0	4
500	8	2	35	49	2	0	0	4
850	12	1	34	50	1	0	0	2
900	18	1	33	46	1	0	0	2
950	12	2	34	50	0	0	0	2
1050	4	2	29	63	0	0	0	2
1350	17	0	32	49	0	0	0	0
1750	16	1	27	56	0	0	0	0
1800	18	1	28	53	0	0	0	0
2200	38	1	19	41	0	0	0	0
2300	33	2	20	44	0	0	0	0
2400	27	2	24	47	0	0	0	0
2700	41	2	15	42	0	0	0	0
3000	47	3	16	35	0	0	0	0
3300	62	5	9	24	0	0	0	0
3600	64	7	10	19	0	0	0	0
3900	68	4	10	18	0	0	0	0
4125	80	5	4	12	0	0	0	0
4575	82	5	0	13	0	0	0	0
4875	86	5	0	9	0	0	0	0
5025	93	4	0	4	0	0	0	0
5250	96	4	0	0	0	0	0	0
5500	95	5	0	0	0	0	0	0
6045	95	5	0	0	0	0	0	0
6570	96	4	0	0	0	0	0	0
7500	96	4	0	0	0	0	0	0
8100	95	5	0	0	0	0	0	0
8625	84	16	0	0	0	0	0	0
8700	92	8	0	0	0	0	0	0
9150	94	6	0	0	0	0	0	0
9375	76	3	0	0	0	7	15	0
9475	72	6	0	0	0	5	12	0
9700	67	6	0	0	0	16	11	0
10300	70	4	0	13	0	8	5	0
10750	62	3	0	16	0	12	6	0
11100	60	3	0	14	0	13	10	0
12600	32	2	0	36	0	19	10	0

Figura 4.28. Tabla de los resultados de la composición atómica de la célula solar de aluminio



#### 4.5.2. Concentración atómica de la célula solar de plata

Carga iónica acumulada ( $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ )	% C	% S	% Ag	% O	% Zn	% In	% Sn
0	0	29	59	12	0	0	0
300	28	24	48	0	0	0	0
900	65	11	24	0	0	0	0
1200	79	5	16	0	0	0	0
1500	84	4	12	0	0	0	0
1800	87	3	10	0	0	0	0
2100	89	2	9	0	0	0	0
2700	93	4	4	0	0	0	0
3300	93	4	3	0	0	0	0
3600	88	3	3	6	0	0	0
4300	88	4	3	6	0	0	0
4600	89	3	2	6	0	0	0
4900	88	4	2	6	0	0	0
5020	87	3	0	10	0	0	0
5600	86	4	0	10	0	0	0
6600	76	3	0	15	0	6	0
6900	82	2	0	10	0	6	0
7200	85	3	0	3	5	4	0
7450	82	4	0	4	8	2	0
7950	80	3	0	7	3	7	0
8300	74	4	0	15	4	3	0
8600	69	4	0	15	8	4	0
8900	73	3	0	11	8	6	0
9500	48	4	0	28	14	6	0
10100	49	4	0	27	13	8	0
10600	27	2	0	37	26	8	0
10700	38	3	0	32	21	6	0
11300	16	1	0	45	33	5	0
11900	17	1	0	33	38	10	0
12700	15	1	0	39	40	5	0
13300	13	2	0	44	29	6	7
13900	14	1	0	41	28	11	5
14500	16	1	0	42	25	9	7
14840	9	2	0	50	15	21	3
15500	12	2	0	41	10	23	12
16100	11	1	0	53	0	29	6
16400	14	0	0	40	0	37	9

Figura 4.29. Tabla de los resultados de la concentración atómica de la célula solar de plata.



## 5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS. CARACTERIZACIÓN DE LAS CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS

Este capítulo recoge toda la información que se puede obtener tras el análisis de los datos explicado anteriormente. Se divide en 3 partes, dedicando dos de ellas a las células solares por separado para su caracterización y explicación de los distintos aspectos que se presentan en las mismas, para terminar con una comparación entre ambos dispositivos.

- En primer lugar, se introducen las curvas Intensidad-Voltaje de ambas células solares que muestran el mal funcionamiento de los dispositivos.
- Acto seguido, se presentan los perfiles gráficos obtenidos para cada elemento, en conjunto y por separado, permitiendo esto definir las 4 capas presentes en cada célula gracias a conocer la presencia de los elementos.
- Por último, se trata los elementos encontrados y los motivos a los que se debe la presencia de estos y su importancia y cómo afectan estos a la identificación de las capas, logrando con ello una mejor caracterización de la profundidad de las capas.

Por ser la célula solar de plata fabricada posteriormente a la de aluminio se comparan al final del capítulo para relacionar los fallos que tienen en común y los que se solventaron o se consiguieron un mejor resultado tras aplicar los cambios necesarios en la fabricación de la segunda.

En el proceso experimental con la técnica AES se obtiene la composición en función de la corriente iónica recibida en la superficie y el tiempo de bombardeo de la muestra. Por lo que el producto de ambos es proporcional a la profundidad a la que se está midiendo, Pero para obtener la profundidad real es necesario realizar un calibrado posterior del cráter dejado por los iones mediante perfilometría o microscopía de fuerzas atómica, experimentos que no se han podido realizar en este trabajo, por lo que no se puede dar un valor exacto de la profundidad de las capas en nanómetros, pero sí nos permite comparar ambos dispositivos.

### 5.1. Célula de Aluminio

Esta célula presenta una geometría estándar con un contacto superior de aluminio, tal y como se explica en el capítulo anterior. En la puesta en marcha del dispositivo este no funciona correctamente, viéndose que no genera fotocorriente. A continuación, se muestra la curva Intensidad-Voltaje, que se corresponde con la curva típica de un diodo. La curva muestra que por debajo de ciertos valores de tensión el dispositivo no conduce, comportándose como un circuito abierto.

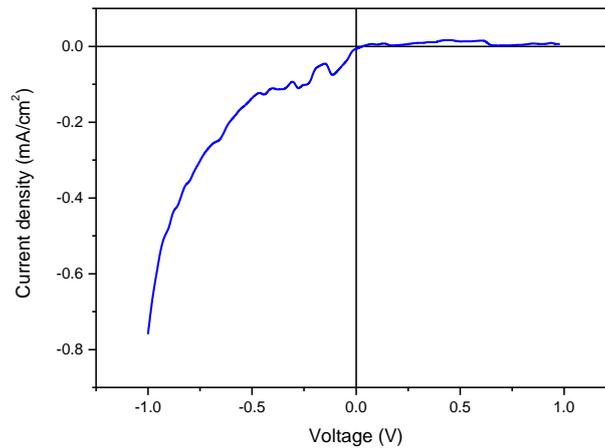


Figura 5.1. Curva I-V de la célula solar de aluminio.

Con los datos analizados tal y como se explica en el capítulo anterior se pueden representar los perfiles característicos de los distintos elementos que se encuentran en las muestras. La siguiente imagen, figura 5.2, muestra la composición general de la célula de aluminio con todos los elementos presentes en ella según se va aumentando el producto de la corriente iónica por el tiempo de bombardeo, que como se ha mencionado anteriormente es proporcional a la profundidad.

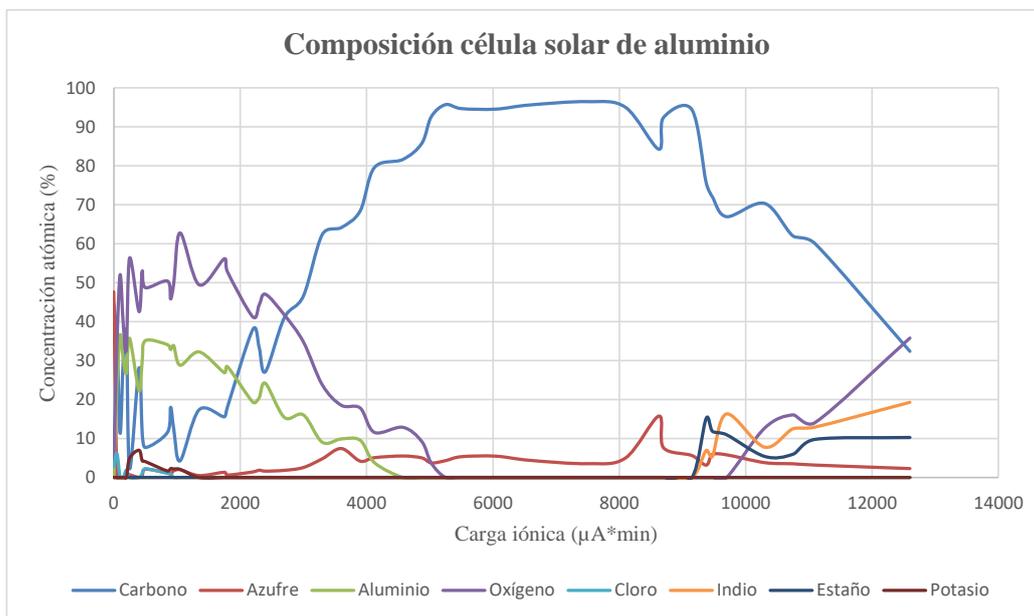


Figura 5.2. Perfiles de la composición de la célula solar de aluminio.

Para un mejor análisis, se representan los perfiles de manera individual (figura 5.3) de tal forma que permiten, junto a la tabla con los resultados numéricos del capítulo anterior, analizar los elementos más característicos de las distintas capas con el fin de localizar las mismas.



Figura 5.3. Perfiles de los elementos de la célula solar de aluminio representados individualmente.

Con la información de la presencia de los distintos elementos según se profundiza en la célula solar se pueden estimar las diferentes capas debido a los elementos que han de aparecer en cada una de estas, como se mencionó en el capítulo anterior. Para la localización de cada capa se han tenido en cuenta los principales elementos que las definen.

- La primera está compuesta por Al, no pasando a la siguiente mientras haya presencia de este elemento.



- La siguiente capa, P3HT:PCBM, se diferencia de la siguiente capa, PGP-1, en la presencia de O.
- La capa de PGP-1 debería presentar N, pero ya se comentó en el capítulo anterior la dificultad de encontrar este elemento, por lo que su localización se basa en encontrar la de la última capa, la lámina de ITO.
- Por último, la lámina de ITO tiene presencia de In y Sn, ambos elementos aparecen en la misma carga iónica acumulada, por lo que no deja lugar a dudas.

A continuación, se muestra una tabla (figura 5.4) con la primera división de las capas y su espesor aproximado.

Carga iónica acumulada ( $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ )	Capa
0-4125	Aluminio
4575-5025	P3HT:PCBM
5250-9150	PGP-1
9375-12600	ITO

Figura 5.4. Tabla de la primera aproximación de la división de las capas en la célula solar de aluminio.

Cuando se analizan los perfiles y la profundidad de las capas, se aprecia que alguna de ellas es muy poco profunda con respecto a las otras. Por ello hay que analizar los elementos en las zonas de interfase para ver su comportamiento, teniendo en cuenta la sensibilidad del instrumento y si es posible que en esta zona haya difusión de elementos de una capa a otra, lo que puede dificultar la localización de cada capa. Cabe destacar que la separación entre capas no es abrupta, por lo que estarán mezcladas en esta interfase mencionada.

- En la capa posterior de aluminio se tienen los elementos presentes en la capa fotoactiva, el C, S y O. La capa fotoactiva se ve caracterizada por una alta concentración de C y la presencia de S de manera más notable que como aparece en la capa posterior. El crecimiento de la concentración de C y de S se da en las cargas de 2200 y 2700  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ , respectivamente. A su vez, el Al empieza a ser menos notable en una carga de 2700, llegando hasta 4125, donde su porcentaje es muy pequeño y desaparece. Por ellos se procede a definir que esta capa está presente desde el inicio hasta una zona intermedia entre los cambios en estos elementos, tomando como valor 3000  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ . Con esto, se puede establecer que se produjo una difusión del Al en la capa posterior hacia la capa fotoactiva o a la inversa, produciéndose una interfase bastante difusa, pudiendo afectar en el funcionamiento del dispositivo como tal.
- Al estar caracterizada la capa PGP-1 por C y N (el cual es muy difícil de detectar en esta muestra como ya se ha comentado) y saber que no hay O presente, hay que fijarse cuándo desaparece el O de la capa anterior, pudiendo con esto localizar la interfase entre la capa fotovoltaica y la capa PGP-1. Por tanto, la carga

seleccionada para ello se mantiene igual que en la tabla anterior, con un valor de  $5250 \mu\text{A}\cdot\text{min}$ .

Una vez localizada las primeras interfases, es más sencillo encontrar la zona de separación de la capa PGP-1 con el ITO. Esto se debe a que la última capa, la de ITO, se compone principalmente de In y Sn, significando esto que, si los valores no decrecen desde esta hacia la capa anterior, la de ITO, se selecciona esa carga. En el caso esta muestra la aparición de estos dos elementos es clara sin ser progresiva, por lo que en la carga de  $9375 \mu\text{A}\cdot\text{min}$  está localizado el principio de la lámina de ITO, al igual que se había establecido en la primera tabla. Tras corregir la tabla representada anteriormente se obtiene una mejor aproximación de la caracterización de la célula mostrada en la figura 5.5.

Carga iónica acumulada ( $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ )	Capa
0-3000	Aluminio
3300-5025	P3HT:PCBM
5250-9150	PGP-1
9375-12600	ITO

Figura 5.5. Tabla corregida de la división de las capas en la célula solar de aluminio.

## 5.2. Célula de Plata

La célula solar orgánica de plata presenta una arquitectura invertida con un contacto posterior de Ag, tal y como se explica en el capítulo 4. En este caso la célula solar sí que funciona, pero con una eficiencia muy baja que se debe a que la corriente de cortocircuito es muy baja. A continuación, se muestra la curva Intensidad-Voltaje del dispositivo (figura 5.6).

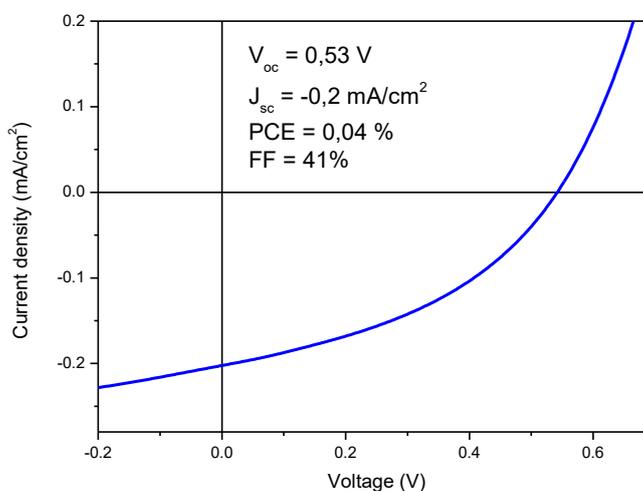


Figura 5.6. Curva I-V de la célula solar de plata.

De manera análoga a la célula solar de aluminio analizada antes, se representan los perfiles característicos de los distintos elementos que se encuentran en el dispositivo. La figura 5.7 muestra la evolución de la concentración atómica de los elementos presentes en la célula solar de plata en función del producto de la corriente iónica por el tiempo de bombardeo.

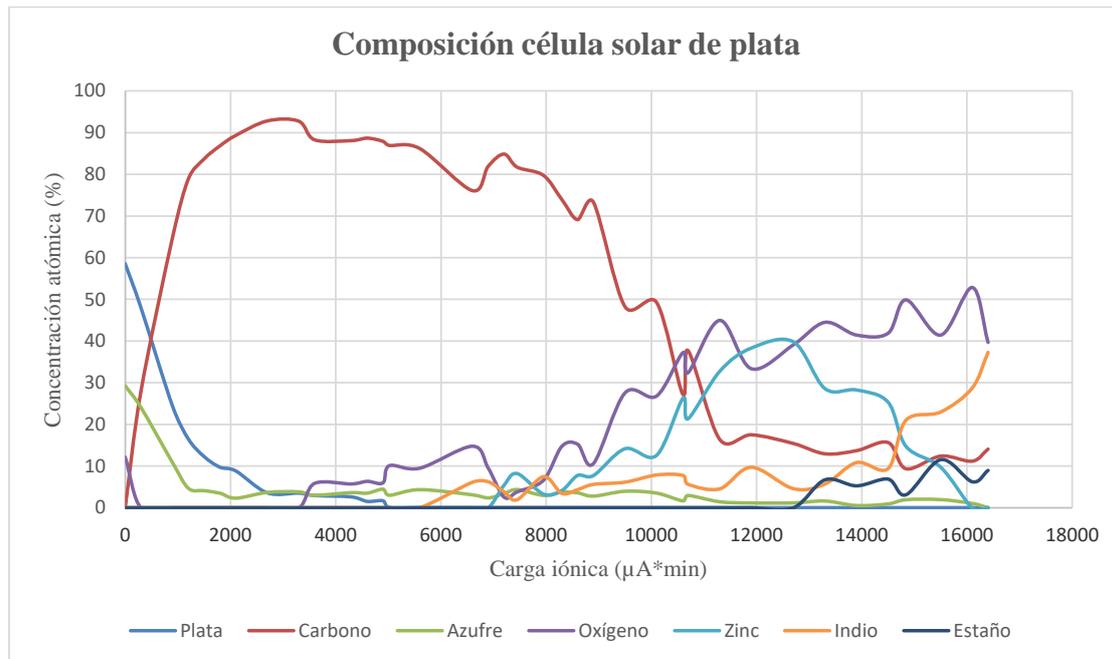


Figura 5.7. Perfiles de la composición de la célula solar de plata.

A primera vista, se puede ver la distribución de los elementos en la célula de forma más clara permitiendo, incluso, localizar alguna de las capas presentes. Aun así, para un análisis óptimo, se procede al estudio de los perfiles de manera individual (figura 5.8) como se ha realizado anteriormente y, con ello, localizar las distintas capas del dispositivo.

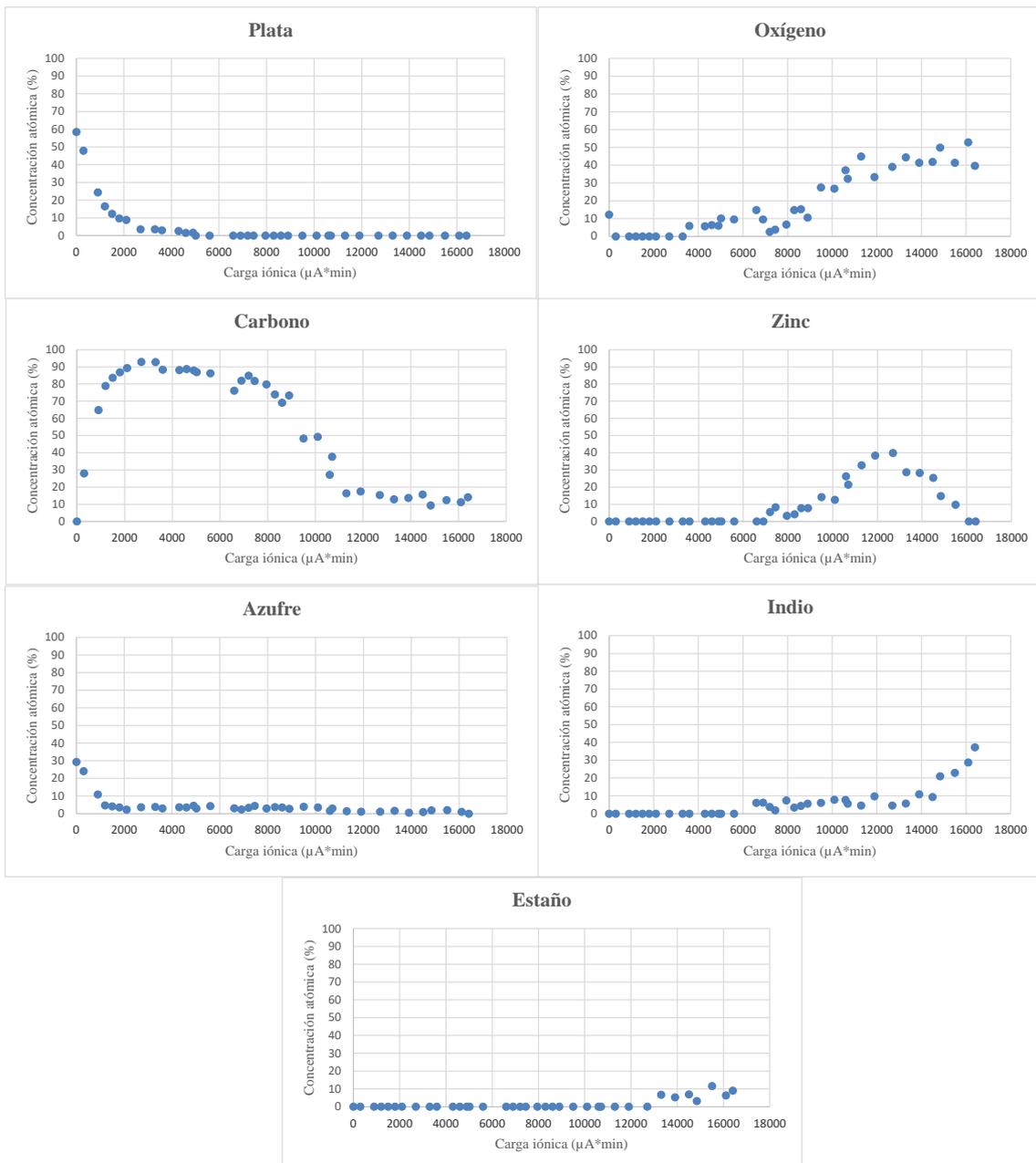


Figura 5.8. Perfiles de los elementos de la célula solar de plata representados individualmente.

Conociendo la concentración de los distintos elementos conforme se profundiza en la célula solar (figura 5.8 y tabla del capítulo anterior), se realiza una primera estimación para la localización de las capas en base a los principales elementos que deben caracterizar a estas.

- La primera capa se compone de Ag, siendo su profundidad hasta la desaparición de este.
- La siguiente capa, P3HT:PCBM, se distingue de la siguiente, compuesta por nanopartículas de ZnO, en que no hay presencia de Zn.



- El elemento que caracteriza a la capa ZnO es el Zn, solo presente en esta capa. Se puede ver que aparece de manera clara, pero a su vez, también está presente en la zona final de la muestra, que pertenece a la lámina de ITO. Con la localización de esta última capa mencionada se podrá tener una primera caracterización de la célula solar de plata.
- La lámina de ITO está caracterizada por In y Sn. El primero de ellos aparece de manera temprana en la célula, coincidiendo con la zona en la que empieza la ZnO. Como In y Sn han de estar presentes en esta capa, se fija el comienzo de esta, y por tanto el final de la capa de ZnO, donde se presente la aparición de ambos elementos.

La primera división de capas y espesor aproximado basado en la carga iónica (figura 5.9) es la siguiente:

Carga iónica acumulada ( $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ )	Capa
0-4900	Plata
5020-6900	P3HT:PCBM
7200-12700	ZnO
13300-16400	ITO

Figura 5.9. Tabla de la primera aproximación de la división de las capas en la célula solar de plata.

Al analizar los perfiles y la profundidad de las capas, se pueden ver distintos problemas, como pequeñas profundidades o aparición de elementos en zonas en las cuales no deberían estar. Usando un criterio similar al empleado con la célula solar de aluminio, se estudian las zonas de interfase y la posible difusión de algún elemento. Al igual que en el otro dispositivo, la célula solar de plata no presenta una separación entre capas abrupta, facilitando la mezcla de elementos en la interfase de las capas.

- La capa posterior de plata contiene elementos presentes en la capa fotoactiva, C y S principalmente, junto a O en las últimas zonas de la capa de plata, desde 3600 hasta 4900  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ . La aparición del O coincide con la entrada en los valores más bajos de concentración de Ag en la muestra. Los valores de C y S no presentan gran cambio en zonas profundas de esta capa, no influyendo en la localización de estas dos capas. Suponiendo cierta difusión de Ag se procede a definir el final de la capa posterior de plata y el comienzo de la capa fotoactiva P3HT:PCBM en una carga iónica de 3300 y 3600  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ , respectivamente. Poniendo atención en la estabilidad del S y la aparición tardía de C respecto al S, puede indicar cierta difusión del P3HT hacia el electrodo de Ag. El alto porcentaje de S en la superficie de la muestra junto al O, en la primera capa superficial parece deberse a contaminación en la superficie del dispositivo y a la oxidación de la Ag en la capa más superficial del dispositivo.
- Sabiendo el comienzo aproximado de la capa fotoactiva, se procede al estudio de la zona de aparición del Zn y así, poder localizar la separación entre estas dos



capas intermedias. Además, se puede ver que el In está presente desde la aparición las partículas de ZnO. Esto se debe a que la capa de ZnO, en realidad está compuesta por nanopartículas de este elemento, no siendo una capa sólida del mismo. Por ello, deja infinidad de huecos libres que facilitan la difusión del In desde la última capa, la lámina de ITO, al tener una estructura que crece en columnas. Fijándose en el comportamiento del C, se puede ver que en una carga de  $7950 \mu\text{A}\cdot\text{min}$  se produce una disminución notable en la concentración de este, junto al crecimiento del Zn y O presente en la muestra. Por tanto, es esta zona con la energía mencionada, la que produce la separación entre ambas capas, marcando el comienzo de la película con nanopartículas de ZnO en  $8300 \mu\text{A}\cdot\text{min}$ .

- Como se ha mencionado en la primera aproximación de la caracterización de las capas del dispositivo y, de igual manera al criterio usado en la célula solar de aluminio; se elige como comienzo de la lámina de ITO el lugar donde aparecen In y Sn por primera vez juntos. Por tanto, el final de la capa compuesta por partículas de ZnO y el comienzo de la película de ITO se da en las cargas de  $12700$  y  $13300 \mu\text{A}\cdot\text{min}$ , respectivamente. En cuanto al In que aparece desde una carga de  $6600 \mu\text{A}\cdot\text{min}$ , es interesante ver que se mantiene en una baja concentración, siempre inferior al 10% hasta que se llega a esta última capa, donde se produce un crecimiento de este, llegando rápidamente a valores superiores al 20%. Conforme respecta al Sn, es muy difícil de ver por el ruido electrónico presente en los espectros y el pequeño tamaño de los picos de las transiciones de Auger de este elemento. Hay un dato, con una carga de  $15500 \mu\text{A}\cdot\text{min}$  que a simple vista parece anómalo, pero tras el análisis los espectros no se encuentra ningún posible problema, excepto la posible aparición de ruido electrónico de mayor tamaño que el pico presente en esa energía de  $437 \text{ eV}$ .

Con estas consideraciones se corrige la tabla representada anteriormente, obteniendo una mejor aproximación de la caracterización de las distintas capas de la célula mostrado en la figura 5.10.

Carga iónica acumulada ( $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ )	Capa
0-3300	Plata
3600-7950	P3HT:PCBM
8300-12700	ZnO
13300-16400	ITO

Figura 5.10. Tabla corregida de la división de las capas en la célula solar de plata.

### 5.3. Comparación de las células solares

Una vez analizados los resultados de ambas células solares es interesante la comparación de las capas que tienen en común y, las que tienen un mismo funcionamiento pese a ser distintas, como es el caso de los contactos posteriores de Al y Ag. Con esto se pretende establecer las principales diferencias a las que se debe el fallo y el



funcionamiento de estos dos dispositivos. Para la realización de esto, se representan los perfiles superpuestos de los distintos elementos que caracterizan las diferentes capas de interés.

Hay que notar que la carga iónica acumulada máxima alcanzada en ambas muestras es diferente, siendo 12600 y 16400 para las células solares de aluminio y plata, respectivamente, ya que ambos experimentos se detuvieron cuando se alcanzó la capa de ITO sin continuar hasta que esta se acabara. Por este motivo, las representaciones conjuntas de los elementos para ambas muestras presentan una mayor longitud cuando se trata de la segunda célula solar estudiada.

La primera de las capas que se nos presenta en ambas células solares está compuesta principalmente por Al o Ag (figura 5.11). Como se ha mencionado anteriormente ambas presentan una profundidad similar, (Al 3000  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$  y Ag 3300  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ ), Sin embargo, en la figura se muestra una evolución de la concentración diferente. Para la célula solar de aluminio, el Al va decreciendo de forma más suave tras un primer tramo más constante en profundidades cercanas a la superficie. Por otro lado, el comportamiento del Ag en el contacto posterior del segundo dispositivo tiene una alta concentración en las zonas más cercanas a la superficie, produciéndose un decrecimiento exponencial hasta la desaparición del elemento. En una indicación de que la intercara en el caso de la Ag es más abrupta que la del Al, esto puede ser debido a dos factores: primero debido al proceso de fabricación y/o segundo a que en el perfil de profundidad de la célula solar de plata se introdujo el giro de la muestra durante el bombardeo iónico por lo que se mejora la resolución en profundidad de la técnica.

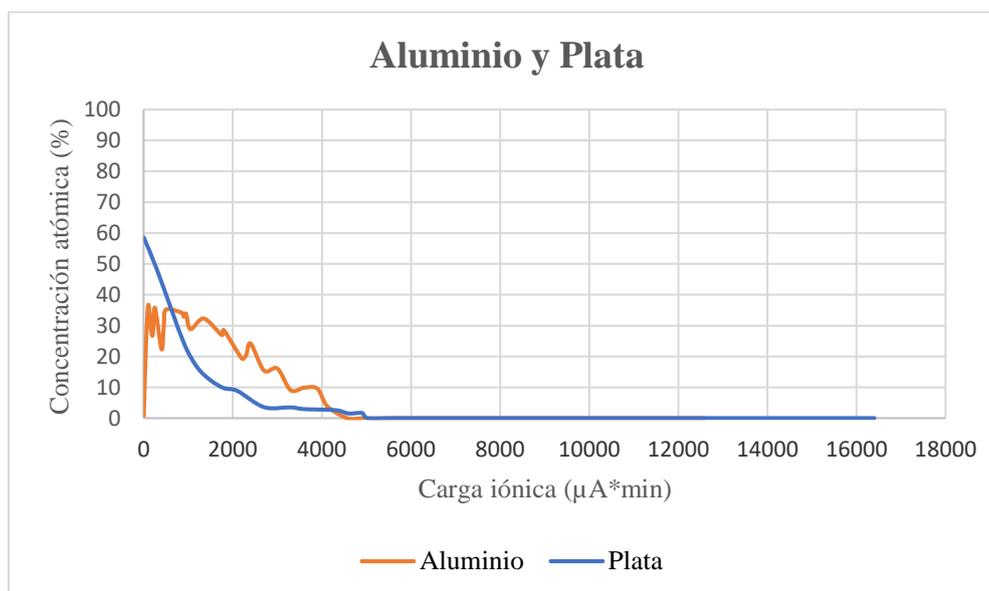


Figura 5.11. Perfiles de Al y Ag superpuestos.

Los otros dos elementos que influyen en esta primera capa para ambos dispositivos son el C y O. El primero está presente en ambas muestras en el contacto posterior, pero con ciertas diferencias tal y como muestra la figura 5.12. En la primera célula solar se tiene en mayor porcentaje en la zona más cercana a la superficie (posiblemente debido a

contaminación), decreciendo posteriormente y manteniéndose así hasta la desaparición del Al, donde el C crece rápidamente en la interfase del contacto posterior y la capa fotoactiva. Por otro lado, la célula solar de plata presenta un rápido crecimiento de la presencia de C en la capa posterior, pudiendo considerarse exponencial. Por lo tanto, en el segundo dispositivo se puede relacionar la desaparición de la Ag con la aparición del C con un comportamiento similar, aunque en distintas proporciones. Como conclusión la gráfica confirma que la internara contacto posterior-capla fotoactiva es claramente más abrupta en el caso la célula solar de plata, mientras que la otra internara capa fotoactiva-capla inyectora de electrones (huecos) es bastante similar en ambos dispositivos siendo bastante difusa.

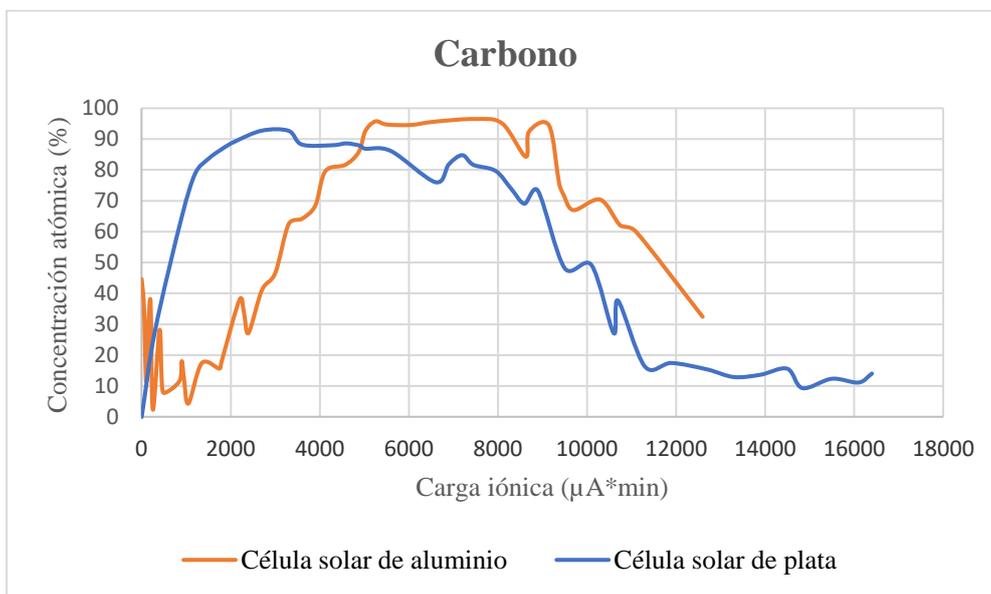


Figura 5.12. Perfil de C para ambas células solares.

Mientras que el C está presente en ambas capas posteriores de las dos células solares, el O tan solo forma parte de la capa de Al, mostrado en la figura 5.13. Conforme a lo comentado al principio del capítulo anterior, no debería haber tanta presencia de O en esta primera capa, lo cual significa una alta oxidación del Al, este podría ser uno de los motivos que no permite el funcionamiento del primer dispositivo y sí en el segundo, ya que la aparición de este se da en la interfase seleccionada anteriormente, donde deja de tenerse presencia de Ag. Mientras que en la película de Ag solo aparece el O en la capa más superficial, indicando que solo la Ag de la superficie que está en contacto con el ambiente se ha oxidado.

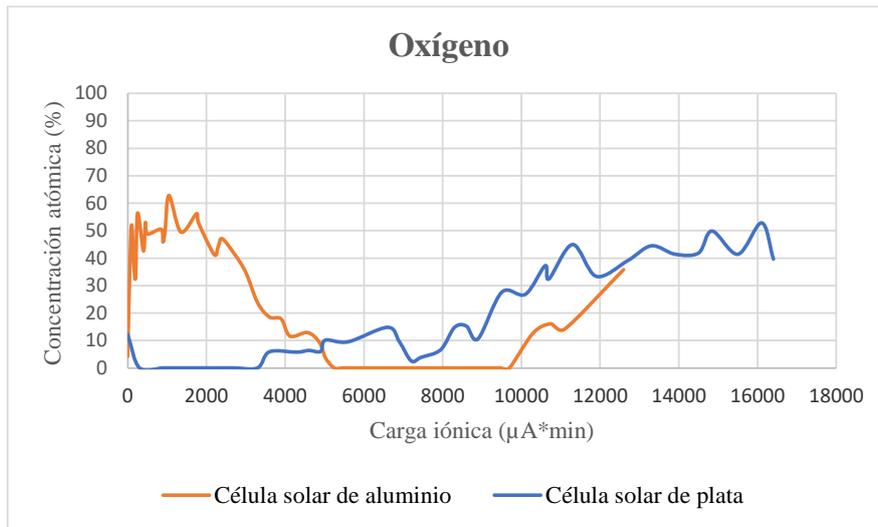


Figura 5.13. Perfil de O para ambas células solares.

El último elemento en común que compone los dos contactos posteriores es el S, el azufre es debido al P3HT, representado en la figura 5.14. La presencia de este en la célula solar de plata en la zona más cercana a la superficie es fácil de identificar, viendo como disminuye su valor según se profundiza en la muestra. En la célula solar de aluminio esto no sucede, teniendo tan solo una alta concentración de S en la superficie, la cual disminuye hacia una valor muy bajo tras aumentar la carga iónica acumulada. Por lo que en el caso de la célula solar de aluminio este S esta presente solo en la capa más superficial indicando contaminación superficial, mientras que en la película de Ag el S aparece a lo largo de toda la capa, pudiendo indicar la difusión del P3HT hacia el electrodo de Ag.

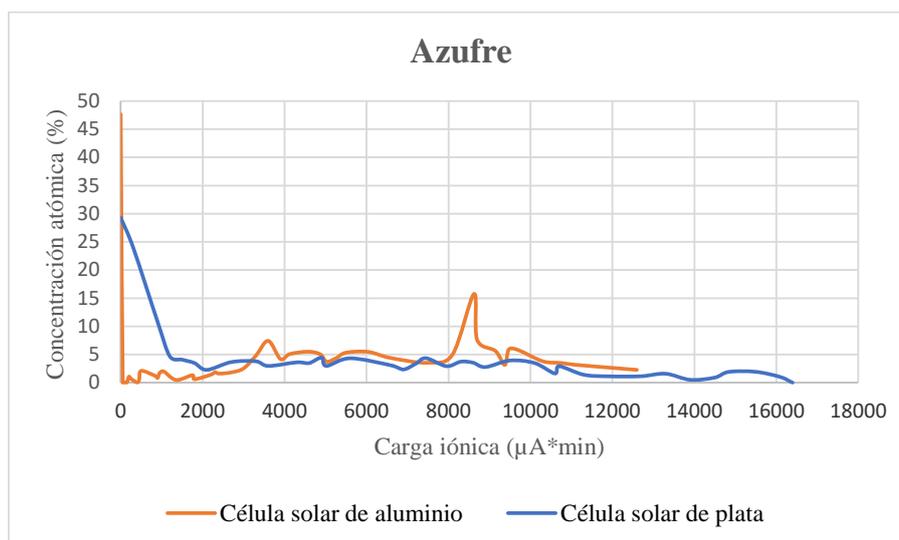


Figura 5.14. Perfil de S para ambas células solares.

La siguiente capa conjunta que se presenta en ambas muestras es la fotoactiva, P3HT:PCBM. Los elementos que caracterizan esta capa son C, O y S; representados en las figuras 5.12, 5.13 y 5.14, respectivamente.



Cuando se analiza los perfiles de C en los rangos de carga iónica correspondientes a esta capa, se puede ver que en la zona de la interfase de la célula solar de aluminio se está produciendo un incremento en la concentración de C que llega a su máximo, junto a su estabilización, en las zonas finales de la capa fotoactiva para esta muestra. El perfil para la célula solar de plata muestra con claridad que el comienzo de esta capa ya tiene el máximo valor de C en la muestra, aproximadamente, manteniéndose en un elevado valor durante toda esta capa, hasta el final de esta, donde decrece por no estar presente en la siguiente capa, compuesta por nanopartículas de ZnO. Por motivo de la alta presencia de C en la capa PGP-1, el C no decrece en las zonas finales de la capa P3HT:PCBM, sino que se mantiene en este elevado valor.

En lo referente al O, se puede ver la tendencia decreciente en la célula solar de aluminio y creciente en la de plata, aunque representando un porcentaje similar en ambas muestras en la zona con las cargas iónicas correspondiente a la capa fotoactiva en ambas muestras. Al fijarse en la zona anterior a un valor de carga iónica de  $7950 \mu\text{A}\cdot\text{min}$ , correspondiente al final de la capa P3HT:PCBM en la célula solar de plata, se puede ver que decrece hasta obtener el valor mínimo desde el comienzo de la capa comentada. En la primera muestra decrece hasta su desaparición debido a que la siguiente capa en esta célula solar, PGP-1, no contiene O. Al contrario, en la célula solar de plata sí que se tiene una importante presencia del O en la capa caracterizada por el ZnO, debiéndose la diferencia entre ambas células a este motivo.

Si nos fijamos en el perfil del S correspondiente a la célula solar de aluminio, se puede apreciar un crecimiento en la concentración atómica del mismo según se pasa de la primera capa a la siguiente, la fotoactiva, donde se mantiene en un valor en torno al 5% hasta las zonas finales de esta capa, donde parece decrecer. Por otro lado, en la célula solar de plata no se aprecia ningún cambio en la concentración desde la estabilización de la concentración atómica del S en las zonas finales correspondientes al contacto posterior de plata.

Conforme a la penúltima capa de las células solares de aluminio y plata, PGP-1 y ZnO, no se procede a realizar una comparación entre ellas debido a que no presentan nada en común en lo referente a la composición de estas.

La última capa, común en ambas células, es la lámina de ITO. Ambas muestran una composición muy similar, así como la misma profundidad de manera aproximada al fijarse rango de carga iónica acumulada que abarcan, en torno a  $3000 \mu\text{A}\cdot\text{min}$ . Las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 muestran que la evolución del C, O y S junto al porcentaje de estos, respectivamente, son muy parecidos. Los dos principales elementos que caracterizan esta capa son el In y Sn, como ya se ha mencionado anteriormente.

En la figura 5.15 se tiene el perfil de Sn para ambas células solares, alcanzándose un valor similar de en torno al 10% para las dos y con ciertos datos algo análogos que no siguen la tendencia del resto. Para la célula solar de aluminio se tienen los 3 primeros picos que destacan conforme al resto al no seguir una tendencia creciente o decreciente de manera clara. La célula solar de plata tiene una mejor evolución del porcentaje de Sn, donde tan solo un dato tiene un mayor bastante superior de lo que se podría esperar, con

una carga iónica de 15500  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$  ya mencionado antes. Se saca en conclusión con lo descrito en el análisis individual de los datos para cada muestra que se debe al solapamiento de los picos de Sn, muy pequeños y difícil de apreciar, con el posible ruido electrónico presente en los espectros.



Figura 5.15. Perfil de Sn para ambas células solares.

Para finalizar, se tiene el In que, aunque tenga una evolución creciente similar hasta llegar a un valor máximo, presenta una clara diferencia en su aparición en el perfil con respecto a los otros elementos en esta capa tal y como se puede ver en la figura 5.16. El Sn aparece bastante antes en la célula solar de plata por motivo de lo expuesto en el apartado 5.2, mientras que en la célula solar de aluminio aparece justo en el momento que se ha tomado como comienzo de la última capa de las células solares, la lámina de ITO.

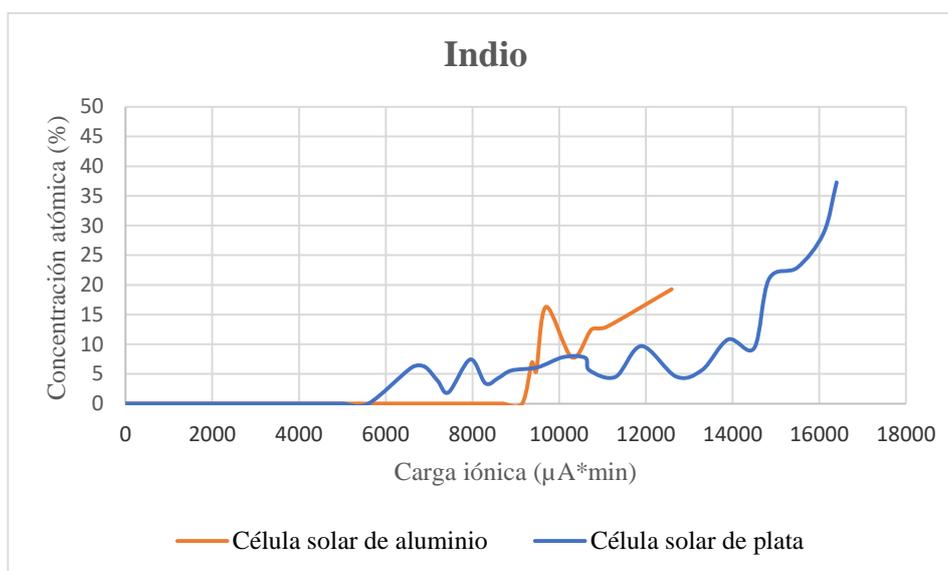


Figura 5.16. Perfil de In para ambas células solares.



## 6. CONCLUSIONES

Los objetivos del trabajo se han visto satisfactoriamente cumplidos, pues se ha logrado una correcta implementación de la técnica AES para el análisis de células solares orgánicas. Con ella, tras un procesado y estudio de los datos por medio del software explicado, se ha conseguido obtener la composición química de los dos dispositivos para todo su espesor que, han permitido la caracterización de las células solares que presentaban un mal funcionamiento.

Durante el desarrollo del trabajo se ha podido entrar en detalle en diversos aspectos de las técnicas de análisis de superficie, como son los requisitos experimentales del equipo, necesidad de y algunas técnicas de espectroscopía. En concreto, se ha profundizado en la técnica AES, la usada para el análisis de las muestras, dando a conocer su principio físico y requisitos experimentales.

Con esta técnica se realizó el análisis de dos células solares orgánicas con contactos posteriores de Al y Ag, con geometrías estándar e invertida, respectivamente. Estas células fueron fabricadas de manera distinta. El conocimiento de las composiciones teóricas capa a capa de ambos dispositivos ha servido para orientarse en el hallazgo de los mismos al proceder al análisis de los espectros de Auger de todos los datos.

A su vez, los espectros obtenidos en el análisis de la célula solar de aluminio, los primeros en nuestro laboratorio, presentaron ciertas dificultades para el estudio de estos. No obstante, se consiguieron unos buenos resultados con el programa informático “Auger Data Acquisition Software by OCI” tras la familiarización con este y dar con ciertos trucos para el correcto análisis de los espectros.

Por otro lado, en la segunda célula solar se pudieron optimizar algunos parámetros del bombardeo de iones en lo referente a la corriente iónica y la posición de la muestra durante el bombardeo. La muestra fue sometida a una rotación, rotación semi-Zalar, durante todo el proceso, permitiéndonos la obtención de unos mejores espectros que, posteriormente, darían lugar a mejores resultados y con ellos representar los perfiles de la composición del dispositivo según su profundidad.

Por tanto, se ha tenido un buen desarrollo del análisis de los datos, dando lugar a una gran cantidad de consideraciones que pueden servir de guía para el uso de la técnica en el futuro. Aquí se pueden encontrar explicaciones de ciertas opciones que contiene el programa, junto a otros detalles en relación con el tratado de los elementos que aparecen en cada zona y, así, poder localizar con facilidad los mismos. Tras haber calculado las concentraciones atómicas de todos los espectros que se muestran en las tablas del final del capítulo 4 (figuras 4.28 y 4.29), usadas junto a los perfiles obtenidos de las mismas para la caracterización y comparación de las dos células solares.

Con los perfiles obtenidos a partir de los resultados obtenidos se ha podido hacer una primera aproximación de la localización de las diferentes capas de las células solares estudiadas, basándonos principalmente en los elementos que caracterizan a estas. Puesto que se nos presentaban ciertos problemas en las zonas de interfase de las capas se



rectificaron las distintas capas optando por un criterio de posible difusión de elementos de unas capas a otras debido a la ausencia de separación entre capas abrupta.

Algunos de los posibles motivos del mal funcionamiento de los dispositivos se pueden suponer con más facilidad al comparar los perfiles de los distintos elementos que caracterizan a las capas comunes entre ellos. Estas capas son la del contacto posterior de aluminio y plata para la primera y segunda célula solar, respectivamente, que, pese a ser distintas tienen un mismo principio y funcionamiento; la capa fotoactiva, P3HT:PCBM y la última capa, la lámina de ITO.

- La primera de las capas presenta mejores perfiles en los elementos característicos para la segunda célula solar, la de plata, donde las intercaras parecen más abruptas en comparación con la célula solar de aluminio. Además, en la célula solar aluminio se tiene una alta presencia de O, mientras que la otra célula solar no está compuesta por O en esta capa, no siendo el O un elemento presente en la composición teórica de esta capa. Este último detalle podría ser uno de los motivos que permitan a la segunda célula solar comportarse como tal, aunque de forma poco eficiente.
- En la siguiente capa, P3HT:PCBM, que se corresponde con la capa fotoactiva, la principal diferencia que nos encontramos es el comportamiento del C al comienzo de esta. En la célula solar de aluminio la concentración de este es creciente al principio de la capa, mientras que para la de plata se tiene un valor máximo al comienzo de esta. Esto puede deberse a una mejor separación entre capas, presentando menor difusión del C. Además, se observa la presencia de S (P3HT) en la capa de Ag, pudiendo indicar la difusión del P3HT hacia el electrodo de Ag.
- Al estudiar los perfiles de Sn y In, que caracterizan a la última capa de las muestras, común en ambas, se obtienen resultados similares. Aparentemente no hay ningún problema en ellos, aunque el análisis de los espectros del Sn presente ciertas dificultades por la dificultad de localizar los picos, viéndose esto en algunos datos anómalos los perfiles de Sn, aunque nada destacable. Por parte del In, se tiene el mismo comportamiento en ambas muestras en las zonas correspondientes a la última capa. Aun así, en la célula solar de plata, este último elemento aparece mucho antes de lo esperado, lo cual se debe a la capa anterior en esta muestra.

En lo referente a la capa inyectora de huecos o electrones de cada una de las células solares:

- La capa PGP-1 de la célula solar de aluminio, tiene un alto porcentaje de C, como se conoce que debe ser teóricamente, aunque también deberíamos ver algo de N. que, debido a la gran dificultad de encontrar este elemento en los espectros de Auger durante su análisis, no se ha podido representar.
- En la célula solar de plata no encontramos con una capa compuesta por nanopartículas de ZnO. Como se ha podido ver en el perfil de In de esta muestra, este elemento aparece bastante antes de lo esperado, justamente al comienzo de



esta capa de ZnO. Debido a que no es una capa compuesta totalmente por ZnO favorece un crecimiento del In en los huecos presentes en esta, pudiendo esto ser otro de los errores que no permita el óptimo funcionamiento del dispositivo.

### 6.1. Trabajo futuro

Para poder comprobar las conclusiones expuestas anteriormente y ampliar el conocimiento con respecto al análisis de las células solares orgánicas, se propone:

- Implementación de la técnica SIMS como se pretendía hacer inicialmente en este trabajo, no siendo posible por la situación del año 2020 con la pandemia del COVID-19.
- Medición por perfilometría del surco en las muestras analizadas con el fin de conocer el espesor exacto de las capas localizadas, no realizado por el mismo motivo de la propuesta anterior.
- Empleo de la técnica AES nuevamente para el análisis de dispositivos con un correcto funcionamiento, cuando los haya, y posterior comparación con los resultados de dispositivos que no funcionan, como los estudiados en este trabajo.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Renewable Energy Technology Economics and Environment. M. Kaltschmitt, W. Streicher, A. Wiese. Springer-Verlag (2007).
2. Organic Solar Cells Fundamentals, Devices, and Upscaling. B. P. Rand, H. Richter. Pan Stanford, CRC press (2014).
3. Degradation Patterns in Water and Oxygen of an Inverted Polymer Solar Cell. K. Norman, M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs. American Chemical Society (2010).
4. Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells. F. C. Krebs. Wiley (2012).
5. TOF-SIMS investigation of degradation pathways occurring in a variety of organic photovoltaic devices, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 11780-11799. B. Andreasen, D. M. Tanenbaum, M. Hermenau, E. Voroshazi (2012).
6. Surface Science an introduction. K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin. Springer-Verlag (2003).
7. Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS. D. Briggs. Cambridge University Press, Cambridge (1998).
8. Auger Electron Spectroscopy. Surf. Sci. **25**, 53, C. C. Chang (1971).
9. Auger Electron Spectroscopy Reference, G. E. McGuire. Springer (1979).
10. Fabricación y Caracterización de Células Solares Orgánicas. Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT **6**, 76-78. L. Córcoles, N. Espinosa, J. Padilla, J. Abad, A. Urbina (2013).
11. Wavelength influence on the photodegradation of P3HT:PCBM organic solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells **141**, 423-428. L. Córcoles, J. Abad, J. Padilla, A. Urbina (2015).
12. Neutron reflectometry and hard X-ray photoelectron spectroscopy study of the vertical segregation of PCBM in organic solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells **191**, 62-70. A. Urbina, J. Abad, A. J. Fernández Romero, J. S. Lacasa (2019).
13. Estudio y optimización de células solares orgánicas en configuración invertida. P. Server Moreno. Universidad Politécnica de Cartagena (2016).
14. Sputter-depth profiling for thin-film analysis. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**. S. Hofmann (2004).

