



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Optimización de los procesos de fabricación de células solares orgánicas mediante técnicas de impresión

Máster de Energías Renovables

Autor: Rodolfo E. López Vicente

Directores: Javier Padilla Martínez y José Abad López

Septiembre de 2014

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Principios de operación de un dispositivo fotovoltaico orgánico	5
1.1.1. Efecto fotovoltaico	5
1.1.1. Polímeros conjugados	7
1.2. Dispositivos fotovoltaicos orgánicos	8
1.2.1. Dispositivos bicapa	9
1.2.2. Dispositivos de heterounión dispersa	9
1.4. Características de una célula fotovoltaica orgánica	12
1.4.1. Circuito equivalente de la célula solar	12
1.4.2. Parámetros característicos de una célula solar	13
1.5. Tecnologías de fabricación	14
1.5.1. Flexografía(R2R flexographyprinting)	14
1.5.2. Grabado	15
1.5.3. Serigrafía o “screenprinting”	15
1.5.4. Impresión por chorro de tinta o “inkjetprinting”	16
1.5.5. Centrifugado o “spin coating”	17
1.5.6. Doctor Blading	17
1.5.7. Spray coating	18
2. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN	19
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA	21
3.1. Materiales	21
3.2. Metodología	22
3.3. Caracterización de los dispositivos	25
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	26
4.1. Influencia del área en la eficiencia de una célula solar:	26
4.2. Evaluación de distintos métodos de impresión	33
4.2.1. Spin coating vs Spray coating	33
4.2.2. Spin coating vs Spray coating (optimizado) vs Doctor blading	35
4.2.3. Spin coating vs Spray coating vs Doctor blading	37

5. CONCLUSIONES	40
BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXOS	
Índice de figuras	44
Índice de tablas	45
Índice de ecuaciones	45

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una necesidad global creciente de energía debido al incremento de la población, el aumento de la actividad industrial y sobre todo en mantener nuestro nivel de vida, con un alto consumo energético. Al mismo tiempo, se está obligando que la producción de esa energía sea de una manera más limpia, con menos emisiones contaminantes, lo que lleva a la inserción de otras fuentes de energía más limpias. Una de estas fuentes alternativas para reducir la amenaza del calentamiento global o el cambio climático es sin duda la energía fotovoltaica.

Dentro de la energía fotovoltaica existen multitud de tecnologías siendo una de las tecnologías emergentes, la de las células solares orgánicas. Gracias a su bajo coste de producción y su facilidad para poder adaptarse a diferentes sistemas, ya que se pueden producir células flexibles, ligeras y semitransparentes. Además una vez la célula ha alcanzado su vida útil, éstas pueden ser recicladas sin contaminar, aunque esto actualmente está aún en fase de investigación [1].

Hay varias clases de células solares orgánicas, pero en su forma más clásica su capa activa está formada por una mezcla de dos materiales semiconductores (uno tipo p y otro tipo n) situados entre dos electrodos, normalmente uno transparente que está formado habitualmente por ITO (óxido de indio-estaño) y un electrodo o contra electrodo metálico habitualmente de aluminio. En primer lugar, la luz solar incide sobre el electrodo transparente. Los dos materiales semiconductores se conocen como *donor* y *acceptor*, respectivamente; el primero se encarga de donar los electrones. Por otro lado el *acceptor* se encarga de aceptarlos y normalmente se trata de materiales como el fullereno [2].

La gran diferencia entre una célula solar convencional (con materiales inorgánicos como el Silicio) y una orgánica es que en las convencionales se generan portadores de carga separados (huecos y electrones) mientras que en las orgánicas se generan *excitones*, que son pares hueco-electrón. Esta diferencia es a su vez un “problema” ya que es complejo separar el electrón y el hueco antes de que se recombine. De esta manera el material debe estar constituido de una manera determinada para evitar la recombinación.

En los últimos años la investigación en células solares fotovoltaicas orgánicas (OSC) ha crecido enormemente. Esto es debido como se ha mencionado anteriormente a su bajo costo de fabricación (puesto que se pueden fabricar mediante técnicas de impresión continua), pudiendo disponer de dispositivos más baratos, con unas eficiencias aceptables (actualmente están ya en torno al 11% tal y como muestra la figura 1) [3] en comparación con las tecnologías fotovoltaicas convencionales, por lo que se espera que en un futuro próximo puedan competir con dichas tecnologías en el mercado. Otra de las ventajas de este tipo de tecnología debido a la utilización de materiales plásticos y en película delgada es la posibilidad de poder fabricar dispositivos flexibles y muy ligeros, que pueden adaptarse a las superficies muy fácilmente [4,

5, 6].

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos en la fabricación y caracterización de dispositivos fotovoltaicos orgánicos, usando diferentes técnicas de fabricación para ello, pudiendo así comprobar sus parámetros de funcionamiento en función de la técnica usada. Además, se ha estudiado la influencia del área y geometría del electrodo en estos parámetros [7-13]. Todos estos procesos, a excepción de la evaporación del aluminio en la campana de vacío, se han realizado en condiciones ambientales normales, sin salas blancas o atmosfera inerte, lo que lleva a un proceso de fabricación más real y orientada la industria.

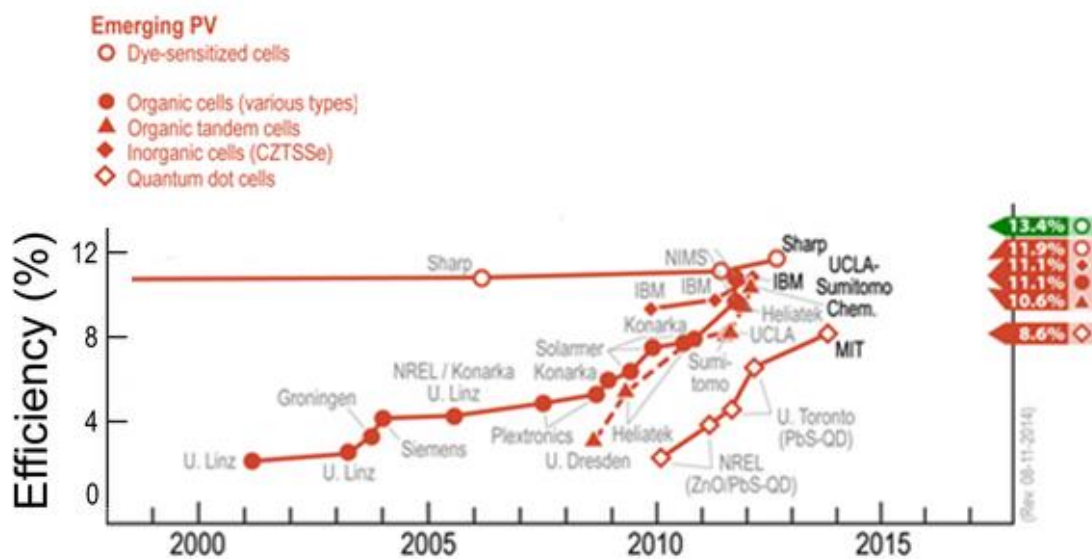


Figura 1. Eficiencias obtenidas en diferentes sistemas fotovoltaicos 2001-2015 [3].

1.1. Principios de operación de un dispositivo fotovoltaico orgánico

1.1.1. Efecto fotovoltaico

Principalmente el efecto fotovoltaico consiste en la absorción de fotones por parte de un material, la generación de cargas y la recogida de las mismas por los electrodos para su posterior transporte a un circuito externo. De esta manera una célula solar expuesta a radiación solar es capaz de convertir esos fotones en energía eléctrica.

Por otro lado, a diferencia de los dispositivos inorgánicos donde esta energía del fotón es transferida a un electrón, en un dispositivo orgánico la absorción de luz genera pares electrón-hueco, conocidos como excitones, como se indica en la figura 2 [14].

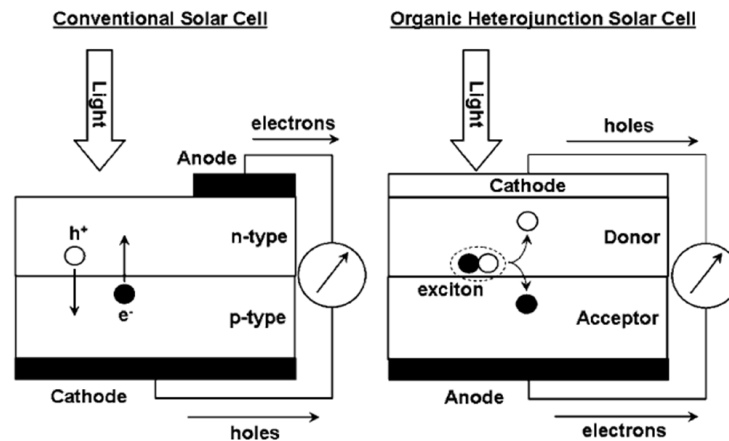


Figura 2. Diagrama de una célula solar con unión p-n, y una célula solar orgánica de heterounión [14].

De esta manera, se puede explicar el efecto fotovoltaico [15] de una célula solar orgánica en cuatro etapas:

- 1) Absorción de la luz y generación de excitones
- 2) Difusión de excitones hacia la intercara entre aceptor y donador
- 3) Disociación de estos excitones en huecos y electrones
- 4) Transporte hacia los electrodos y recolección

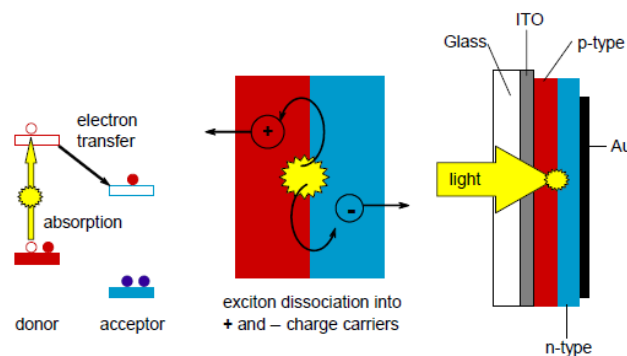


Figura 3. Esquema de funcionamiento de una célula solar [15].

Se aprecia que el semiconductor, es decir, el polímero conjugado que forma la capa activa se sitúa entre los electrodos, los cuales tienen una función de trabajo diferente. Gracias a esto se crea un campo eléctrico. Bajo condiciones normales de iluminación como ya se ha comentado, se generaría un excitón. Para conseguir aumentar este efecto fotovoltaico estos excitones deberían disociarse permitiendo moverse a los electrones hacia el electrodo con una función de trabajo menor y por otro lado al hueco hacia el electrodo con una función de trabajo mayor. Para que esto suceda debe haber dos materiales con diferente afinidad electrónica, esto es así debido a que los excitones solo se disocian en las intercara entre ellos. Estos materiales se llaman donador y aceptor. El material que actúa como donador, debe tener

niveles HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) inferiores al aceptor, teniendo de referencia el nivel de vacío. Asimismo, el donador se ocupará de transportar los huecos y estará en contacto con el ánodo mientras que el aceptor se encargará de transportar los electrones mientras está en contacto con el cátodo. En la siguiente figura se observa este proceso [14, 15].

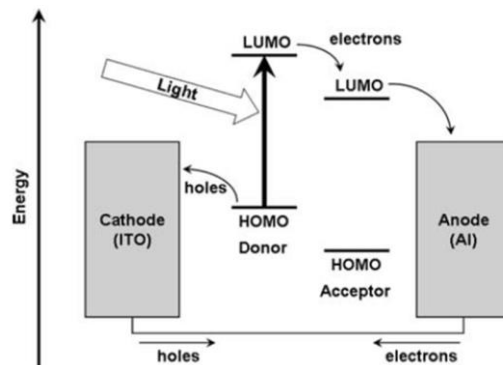


Figura 4. Diagrama de bandas de una OSC [14].

Teniendo en cuenta esto, la corriente eléctrica generada en una célula fotovoltaica corresponde al número de cargas recogidas en estos electrodos. Cabe añadir, que lógicamente la eficiencia final de estos dispositivos se verá afectada por cada una de las eficiencias de cada etapa, o lo que es lo mismo, por las pérdidas asociadas a cada proceso. El primero de ellos es la etapa de absorción la cual está ligada al espectro de absorción de las moléculas orgánicas que componen la célula y la fracción de fotones absorbidos. El proceso de difusión de los excitones claramente está relacionado por la distancia que estos deben recorrer hasta la heterounión y su morfología. La disociación depende principalmente de si el proceso es más o menos favorable energéticamente y por último la recolección depende tanto de la dificultad para los portadores de alcanzar los electrodos como de la cantidad que llegan a ellos sin sufrir recombinación [14, 15].

Dicho esto, como casi cualquier proceso real, existen pérdidas como por ejemplo en la absorción de fotones se pueden producir diversas situaciones como que no se absorban todos porque poseen menos energía que el gap, pérdidas por reflexión, pérdidas térmicas, etc.

1.1.1. Polímeros conjugados

Los polímeros conductores, también llamados metales sintéticos, fueron descubiertos en 1974 [4] y desde entonces han despertado gran interés y un rápido crecimiento en la electrónica orgánica. Una de sus principales características es que presentan enlaces deslocalizados, lo cual los convierte a priori en unos buenos sustitutos del silicio en el campo de la fotovoltaica. Que tengan enlaces deslocalizados significa que tienen enlaces simples y dobles situados en diferentes orbitales de su estructura electrónica, los enlaces simples estarían en los orbitales σ , mientras que los dobles se encuentran en los orbitales σ y π . Específicamente estos electrones del orbital π son los que pueden moverse entre los demás

dando lugar a lo que se llama deslocalización de electrones permitiendo la movilidad de las cargas a lo largo de la cadena polimérica [4].

Al igual que sucede en un dispositivo inorgánico, aquí también hay una estructura en bandas, pero con una ligera diferencia, ya que en este caso no hay banda de valencia y de conducción sino niveles energéticos conocidos como HOMO y LUMO, separados ambos por la banda de energía prohibida, llamado gap. El HOMO correspondería al último nivel energético ocupado por los electrones (análogo a la banda de valencia) y el LUMO al primer nivel energético vacío de electrones (análogo a la banda de conducción). Band gap es el espacio entre estos niveles de energía y varía entre 1 y 4 eV para este tipo de polímeros [16], suele ser ligeramente superior al del silicio convencional el cual está en torno al 1.4 eV.

La principal diferencia entre los semiconductores convencionales y los polímeros conjugados es que en los primeros el electrón excitado y el hueco migran libremente hacia los electrodos opuestos (ver figura 5) mientras que en los segundos un par electrón-hueco se generan tras incidir un fotón, lo que conocemos como excitón [17].

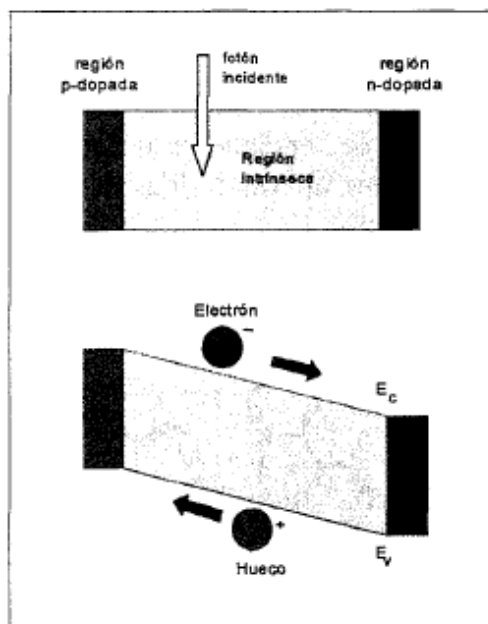


Figura 5. En un semiconductor convencional, la absorción de luz genera un campo eléctrico que separa las cargas fotoinducidas. E_c y E_v son las bandas de conducción y valencia respectivamente [17].

1.2. Dispositivos fotovoltaicos orgánicos

Dentro de este gran grupo de dispositivos podemos distinguir en dos grandes familias:

- Células solares sensibilizadas por colorante (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)
- Células solares orgánicas (OSCs)

Dentro de este trabajo solo nos vamos a centrar en las OSCs. Las DSSC se basan en captar luz en un electrolito líquido o gel y actualmente también se ha probado con sólidos y la generación se realiza mediante un colorante (dye); el electrodo está nanoestructurado. La transferencia de cargas sucede entre un material orgánico y otro inorgánico.

Por otro lado, en las OSCs esta transferencia sucede entre materiales orgánicos. Dentro de las capas activas más utilizadas actualmente son aquellas formadas por un polímero y un derivado del fullereno, siendo donador y aceptor respectivamente [4, 9, 14, 17].

En el grupo de las OSCs históricamente se comenzaron a fabricar dispositivos en configuración bicapa pero esta geometría ha sido superada por la heterounión dispersa.

1.2.1. Dispositivos bicapa

Estos dispositivos están formados por un semiconductor tipo p (donor) y otro tipo n (aceptor) separados por una intercara plana. En dicha intercara es donde se produce la separación del excitón debido a la diferencia de potencial de ionización y afinidad electrónica entre ellos (ver figura 6). En estos dispositivos influye notablemente la distancia a la que estos excitones se han creado respecto a donde se disocia ya que la longitud de difusión del excitón es de aproximadamente 10 nm, teniendo esto presente se aprecia claramente que solo los excitones formados a una distancia suficiente para que puedan alcanzar a la heterounión sin sufrir recombinación podrán disociarse y continuar su camino hacia los electrodos [15], por lo que en esta configuración gran parte de la capa activa es desaprovechada para la fotogeneración.

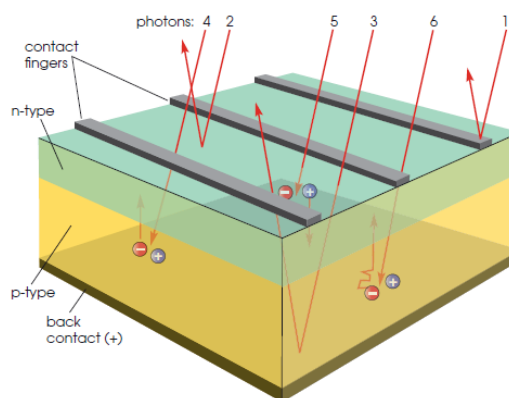


Figura 6. Diagrama de la configuración bicapa (Lynn, 2010)

1.2.2. Dispositivos de heterounión dispersa

En los dispositivos de heterounión dispersa ambos materiales p y n se encuentran mezclados formando dos redes de percolación interconectadas, una tipo p y otra tipo n. De este modo, aumentamos la superficie de contacto y favorecemos la separación de cargas. De igual modo también reducimos la distancia entre materiales y que así el excitón realice un

menor recorrido, evitando así su posible recombinación [7, 15, 18, 19].



Figura 7. Diagrama de la configuración heterounión dispersa [22].

Los materiales más utilizados hoy en día (ver figura 8) para este tipo de configuración son [15]:

- El polímero conjugado poli-3-hexiltiofeno conocido como P3HT cuya función es la de donador de electrones
- El derivado del fullereno [6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster también conocido como PCBM que actúa como aceptor de electrones

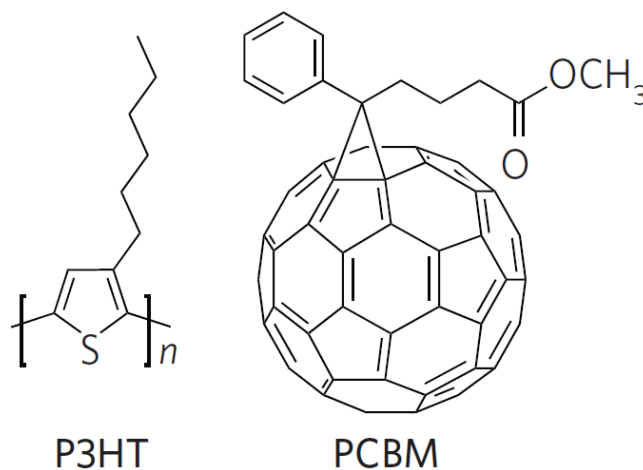


Figura 8. Estructura química de dos moléculas usadas en la fabricación de OSCs. P3HT y PCBM [15].

1.3. Configuración de una célula fotovoltaica orgánica

Como se ha mencionado anteriormente la capa fotoactiva de estos dispositivos está basada en una mezcla de materiales orgánicos, principalmente polímeros conjugados como materiales donores de electrones o tipo-p y derivados de fullerenos como aceptores de electrones o tipo-n, en general como electrodos se suelen emplear materiales inorgánicos como el óxido de estaño dopado con indio (ITO), aluminio, plata, etc. Además se pueden añadir otras capas tanto orgánicas (PEDOT: PSS) como inorgánicas (ZnO, TiO₂, Ca, LiF), para favorecer la inyección de portadores, disminuir la rugosidad o un mejor ajuste de las funciones de trabajo como se muestra en la figura 9 [8, 18].

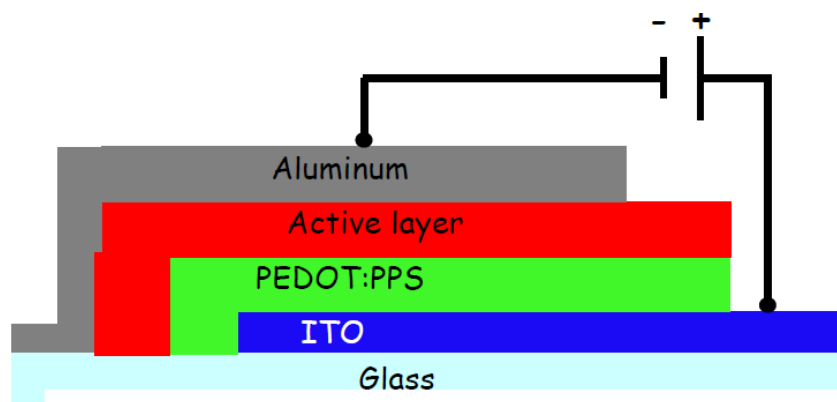


Figura 9. Esquema de la arquitectura de una célula solar orgánica normal.

Inicialmente la geometría más utilizada usa como electrodo frontal un material transparente, el cual actúa también como ánodo (lo usual es utilizar ITO, óxido de indio y estaño) y como electrodo trasero un electrodo no transparente que actúa como cátodo (lo más normal es usar aluminio). Sobre el electrodo de ITO se sitúa, una capa intermedia para disminuir la rugosidad del ITO, evitando así cortocircuitos, y además favorece la extracción de huecos. Esta capa habitualmente está compuesta de PEDOT: PSS (poli-3,4-etilendioxitiofeno con sulfonato de poliestireno). A continuación se deposita la capa activa y aquí es donde se produce el efecto fotovoltaico y la absorción de luz. Esta capa activa es la que está en contacto con el electrodo trasero.

Recientemente se ha desarrollado la configuración denominada geometría invertida, en la que el electrodo trasero actúa como ánodo. De esta manera, se invierte el diagrama de bandas con respecto a la geometría estándar. Habitualmente este electrodo trasero suele ser de plata. Una gran ventaja de esta configuración, es que al usar otros materiales como la plata, es posible depositar este electrodo por métodos de impresión en vez de ser evaporado, lo cual abarata mucho los costes de producción. Además la capa activa de PEDOT: PSS previene la difusión de la plata hacia la capa activa, lo que le confiere una mayor estabilidad, aumentando su vida útil [8, 16].

1.4. Características de una célula fotovoltaica orgánica

Hasta el momento se ha mostrado el funcionamiento de una célula fotovoltaica orgánica (los principios físicos y químicos que se producen), así como su configuración y algunos de los materiales más habituales usados, pero no se ha explicado cómo se aplica en la práctica, es decir, como obtener una corriente eléctrica externa. Para ello como sucede en el caso de una batería, se le conecta a sus electrodos una resistencia.

1.4.1. Circuito equivalente de la célula solar

El modelo eléctrico que más se ajusta a una célula solar está compuesto por una fuente de corriente que representa la corriente fotogenerada, un diodo en paralelo, y dos resistencias, una en serie y otra en paralelo. Cada una de estas resistencias representan pérdidas en el circuito dentro de la célula, la resistencia serie simboliza las pérdidas debidas a la baja conductividad de semiconductores o electrodos (perdida por calor o efecto Joule) y la resistencia paralelo representa las posibles fugas en el sistema (debido a las impurezas cerca de la unión y a la misma unión PN). En la siguiente figura, se observa un esquema de este circuito [15].

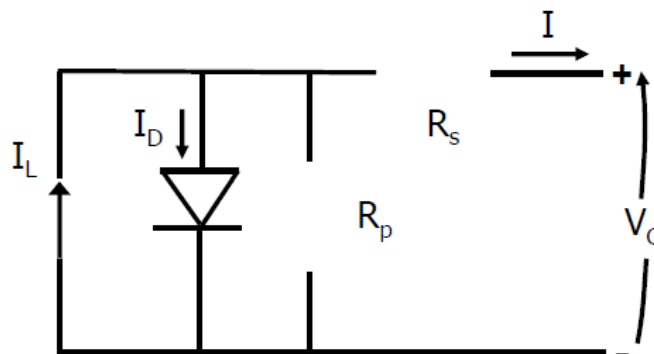


Figura 10. Circuito equivalente de una célula solar [15].

Una vez conocido el esquema, se puede mostrar la ecuación de la célula solar.

$$I = I_L - I_D \left(e^{\frac{q(V+I \cdot R_S)}{n \cdot k_B \cdot T}} - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_S}{R_p}$$

Ecuación 1. Circuito equivalente de una célula solar.

Donde I_L es la corriente fotogenerada, I_D es la corriente de saturación del diodo, q es la carga del electrón, V es el potencial en los terminales, n es el factor de idoneidad, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en Kelvin, y R_S y R_p son las resistencias en serie y paralelo, respectivamente.

En la figura 11 se puede apreciar las curvas IV de una célula solar en oscuridad y en condiciones de iluminación, y a su vez el punto de máxima potencia en unas condiciones dadas. Se aprecia claramente que la incidencia de la luz tiende a mover la curva IV al cuarto cuadrante [16].

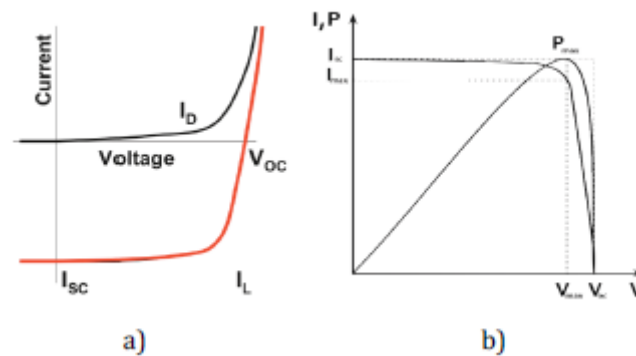


Figura 11. a) Curva IV de una célula solar en oscuridad (negro) y en iluminación (rojo). b) Punto de máxima potencia en una curva IV definido por I_{max} y V_{max} [16].

1.4.2. Parámetros característicos de una célula solar

En el apartado anterior se ha mostrado la ecuación del circuito equivalente, a partir de ella se pueden extraer diferentes parámetros importantes que nos van a permitir interpretar el funcionamiento de una célula solar. Las curvas IV mostradas en la figura 11, de las cuales además del punto de máxima potencia, se pueden extraer valores como I_{SC} (Corriente de cortocircuito), el V_{OC} (voltaje a circuito abierto), el FF (fill factor o factor de llenado) y la η (eficiencia) [10].

- La corriente de cortocircuito (I_{SC}) es la que circula por el dispositivo cuando el potencial entre los terminales es cero. Esta corriente se produce debido a los portadores de carga creados [7].
- El voltaje a circuito abierto (V_{OC}) es la máxima tensión que se puede producir en la célula solar.

El factor de llenado (FF) es un parámetro que junto al I_{SC} y al V_{OC} permite determinar la potencia máxima de una célula solar como muestra la ecuación 2, en donde se muestra el FF como el cociente entre la potencia máxima disponible y el producto de I_{SC} y V_{OC} (potencia teórica máxima). A su vez, la potencia máxima se representa como el producto de I_{max} por V_{max} , que determinan el punto de máxima potencia en la curva IV. Este punto se obtiene realizando un máximo en la función del producto $I \cdot V$ con respecto a V como se muestra en la ecuación 3. Es una medida de la calidad de la unión y de la resistencia serie de la célula. Cuanto mayor es este factor, cuanto más próximo a 1, la característica IV con iluminación se aproxima más al rectángulo de máxima potencia teórica y, por tanto, la célula es de mayor calidad.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} * I_{sc}} = \frac{V_{max} * I_{max}}{V_{oc} * I_{sc}}$$

Ecuación 2. Factor de llenado de una célula solar.

$$\frac{(d(I * V))}{dV} = 0$$

Ecuación 3. Punto de máxima potencia.

- La eficiencia es el parámetro más habitual para comparar células, ya que es un indicativo del rendimiento de ésta. Nos relaciona la cantidad de potencia producida y la recibida por el sol, es decir, la cantidad de potencia que se produce de toda la total que se recibe. En la ecuación 4 se representa.

$$\eta = \frac{P_{maxima}}{P_{in}} = \frac{FF * V_{oc} * I_{sc}}{P_{in}}$$

Ecuación 4. Eficiencia de una célula solar.

- Además, un parámetro a tener en cuenta es la eficiencia cuántica, el cual se define como el número de electrones que se mueven de la banda de valencia a la de conducción por fotón incidente [10].

1.5. Tecnologías de fabricación

Actualmente hay una gran diversidad de tecnologías de fabricación de células solares orgánicas, la mayoría son técnicas de impresión bien conocidas, y que se han mejorado o adaptado para este tipo de sistemas, pudiendo algunas de ellas implementarlas en sistemas R2R en serie (un proceso roll to roll es un proceso de fabricación en un rollo de plástico flexible o de aluminio). Como el objeto de estudio de este trabajo es principalmente la optimización de estos sistemas para las OSCs se van a citar a continuación las más importantes y más utilizadas actualmente:

1.5.1. Flexografía(R2R flexographyprinting)

Funciona mediante un cilindro, parcialmente inmerso en un tanque donde la tinta le es transferida continuamente, y queda retenida en figuras previamente grabadas en el exterior de dicho cilindro. Esto permite que se deposite la tinta y así poder imprimirla o depositarla hacia una imagen 3D espejo en otro cilindro, lo que permite realizar la transferencia final, como se muestra en la figura 12. Mediante esta técnica se han fabricado dispositivos obteniendo una eficiencia

aproximadamente del 3% [8].

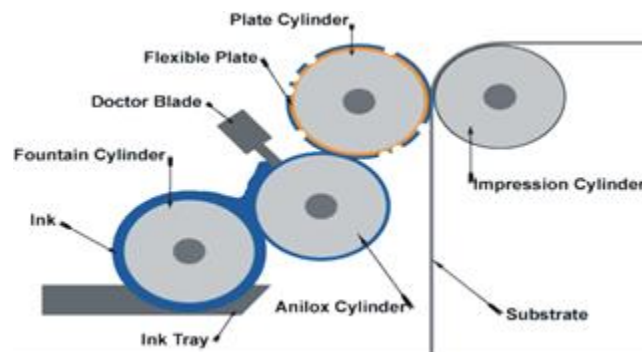


Figura 12. Dibujo esquemático de la técnica de flexografía [8].

1.5.2. Grabado

La técnica de grabado es la más usada en impresión masiva, como en la impresión de revistas o periódicos, y su funcionamiento es sencillo. Un rodillo principal, llamado cilindro de grabado está semisumergido en un baño de tinta, en este cilindro hay una serie de cavidades grabadas, cuya profundidad es la que fija el espesor que va a tener finalmente la impresión. Una placa metálica llamada doctor blading es la que se encarga de eliminar la tinta sobrante, asegurándose que solo esta la que llena la cavidad, como se muestra en la figura 13. Con esta técnica se han reportado resultados de entre un 1.55% y un 1.8% de eficiencia [11].

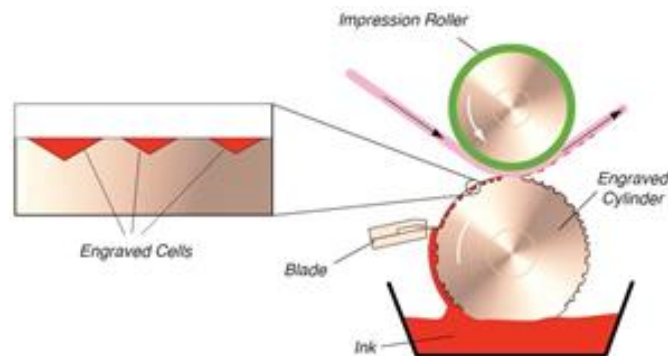


Figura 13. Dibujo esquemático de la técnica de grabado [11].

1.5.3. Serigrafía o “screenprinting”

En este proceso se utiliza una pantalla o malla, la cual ha sido pegada en un marco bajo tensión, y sobre ella una escobilla se encarga de extender y empujar la pasta a su través, sobre el sustrato, como se muestra en la figura 14. Puesto que permite la formación de capas muy gruesas, con alta viscosidad, es muy apto para la impresión de los electrodos en las OSC, pero también ha sido probado para la deposición de las capas activas. Además es una técnica rápida para una

fabricación en serie y la tecnología está bastante desarrollada. Con esta técnica se han obtenido eficiencias entre 2.5 y 4.5% [12].

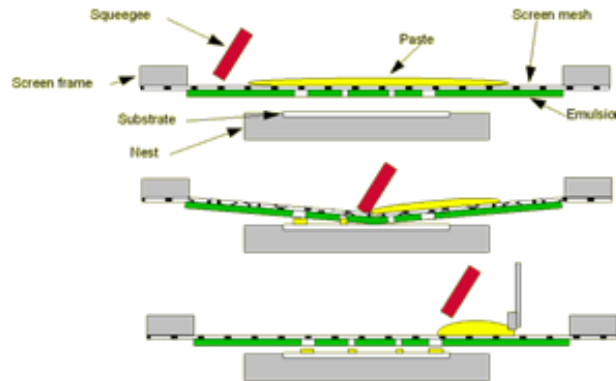


Figura 14. Dibujo esquemático de la técnica de serigrafía [12].

1.5.4. Impresión por chorro de tinta o “inkjetprinting”

Es una técnica en la que una cabeza impresora móvil lanza diminutas gotas de tinta sobre una posición bien definida de la superficie a imprimir. La inyección puede ser continua o discontinua, en la continua se inyecta un chorro continuo, el cual se divide en gotas mediante una onda acústica generada por un dispositivo piezoeléctrico, como se muestra en la figura 15. Este método se usa principalmente en aplicaciones de alta velocidad. En el método discontinuo o también llamado “drop-on-demand” se inyectan gotas separadas por un dispositivo piezoeléctrico o térmicamente. Este método posee más precisión ya que las gotas generadas son más pequeñas y más firmes, aunque si se generan térmicamente pueden tener ciertos problemas con algunos polímeros solubles, ya que se usa agua en ese método. La viscosidad debe ser un factor crítico ya que se necesitan viscosidades bajas, pero tampoco excesivamente ya que aumentaría la velocidad de manera que se formarían colas aunque este método se cree y espera que sea un candidato importante en el futuro para el procesamiento de las OSC. Con esta técnica se han reportado eficiencias entorno al 2% [13].

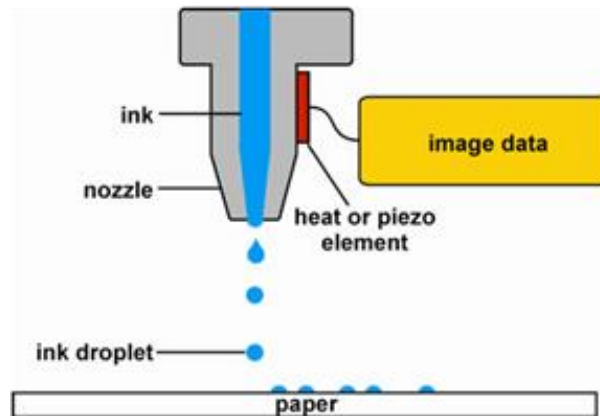


Figura 15. Dibujo esquemático de la técnica de impresión por chorro [13].

1.5.5. Centrifugado o “spin coating”

Mediante esta técnica se pueden crecer capas delgadas muy lisas sobre un sustrato. El material a depositar se deja caer en forma de gotas sobre una plataforma que está girando, como se muestra en la figura 16. La velocidad de giro es un factor determinante en este tipo de técnica, para controlar el espesor de la película delgada. Esta técnica es ampliamente usada en la fabricación de células solares orgánicas, con eficiencias demostradas entorno al 7.4% [7].

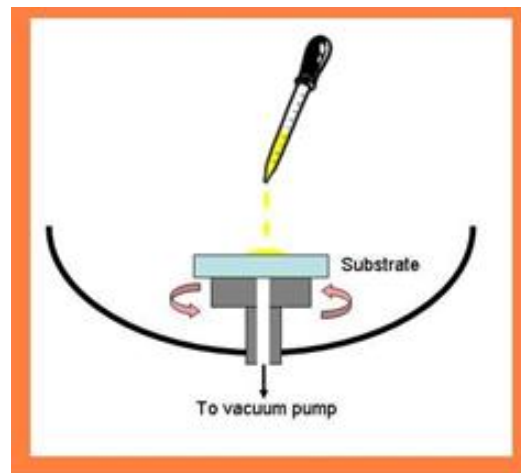


Figura 16. Dibujo esquemático de la técnica de spin coating [7].

1.5.6. Doctor Blading

En ella una cuchilla se encarga tanto de eliminar la tinta sobrante, como de distribuirla de una manera más eficiente y uniforme, como se muestra en la figura 17. Es por esto que es compatible con la mayoría de técnicas de recubrimiento y R2R. Las eficiencias reportadas en este caso varían, según en qué tipo de método se introduce el doctor blade, pero encontramos valores

desde un 5% hasta un 10% [20].

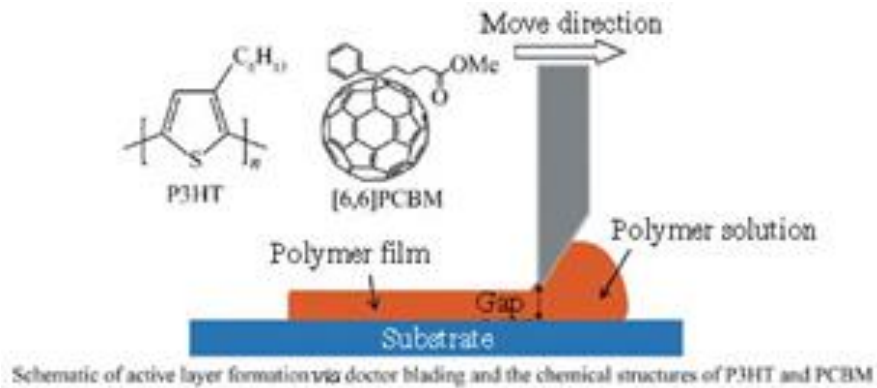


Figura 17. Dibujo esquemático de la técnica de dr.Blading [20].

1.5.7. Spray coating

Es una técnica que se lleva estudiando los últimos años como alternativa principal al “spin coating”. Principalmente se encarga de depositar, mediante un pulverizador o spray, el material sobre el sustrato, normalmente con la ayuda de una máscara, como se muestra en la figura 18. Como una ventaja se reduce el gasto de material y la facilidad de depositarlo. Se han reportado eficiencias en torno al 3% [21].

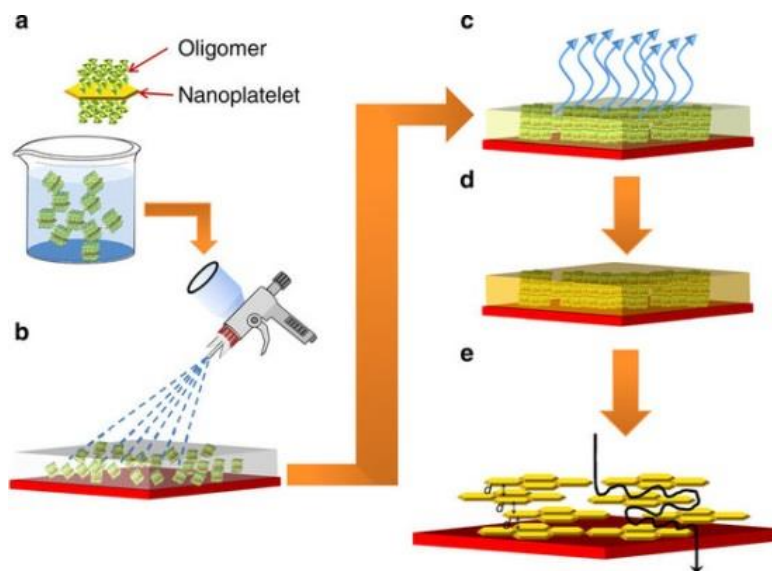


Figura 18. Dibujo esquemático de la técnica de spray coating [21].

Hay que destacar que estas tres últimas técnicas *spin-coating*, *doctor blading* y *spray-coating* son las que se han empleado en este trabajo.

2. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

Los principales objetivos que se han propuesto a alcanzar en este proyecto son los siguientes:

- Puesta en marcha e inserción de una máquina herramienta, de tipo fresadora de 3 ejes, en el proceso de fabricación de células solares orgánicas, además de la caracterización de las mismas.
- Realización de diferentes tipos de máscaras con esta máquina, variando no solo en forma, si no en tamaño, para posteriormente valorar los resultados y comprobar la eficiencia de los dispositivos en función del área de éstos.
- Implementar diferentes técnicas de impresión para la fabricación de células fotovoltaicas orgánicas, fundamentalmente “spin coating”, “spray coating” y “doctor blading”.
- Comparar los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de impresión.

Para lograr estos objetivos se han seguido una serie de etapas en todo el proyecto, para ello se ha elaborado un diagrama Gantt del mismo con todas las etapas (ver figura 19), a modo de resumen quedaría así:

- Primera etapa de puesta a punto de todas las herramientas a ser usadas: fresadora, cámara de vacío, software de apoyo...
- Segunda etapa de diseño y fabricación de máscaras junto con su caracterización.
- Tercera etapa de implementación de las técnicas “spray coating” “doctor blading”
- Cuarta y última etapa de fabricación y caracterización de los dispositivos mediante las diferentes técnicas implementadas junto con el posterior análisis de resultados y redacción del trabajo.

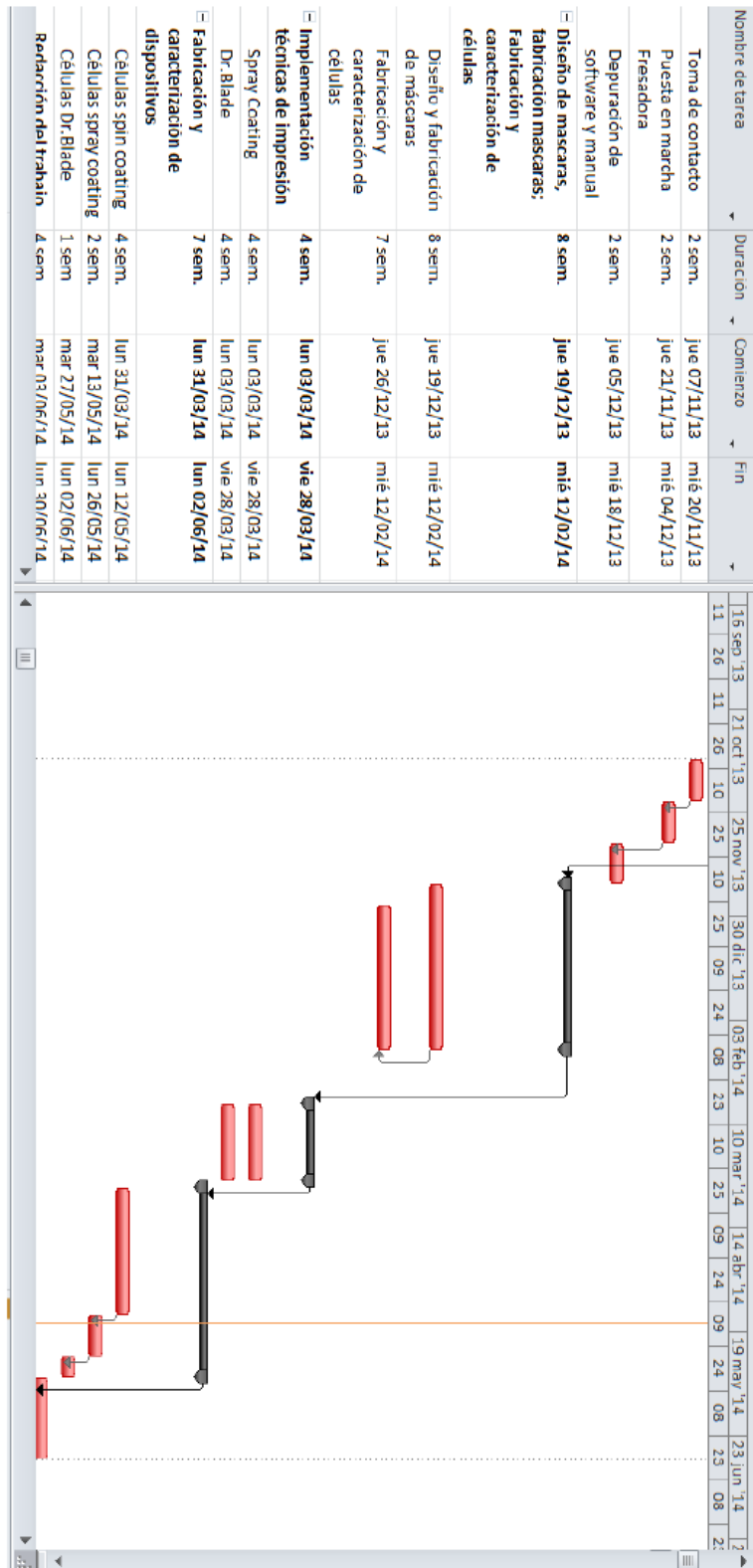


Figura 19. Planificación del proyecto.

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

En los capítulos anteriores se han descrito los dispositivos fotovoltaicos orgánicos, además de sus principios, sus materiales más habituales, así como las técnicas y métodos más utilizados de una forma general. Para alcanzar los objetivos marcados en este trabajo en este apartado se van a describir los materiales usados en concreto en la fabricación de las células solares orgánicas así como los equipos para la fabricación de las máscaras y las propias células y los sistemas de caracterización.

Cabe destacar que todos los dispositivos fabricados han sido a escala de laboratorio y en condiciones ambientales normales, sin salas blancas, ni cajas de guantes, excepto en la evaporación de los electrodos de Al que se han realizado por evaporación térmica en vacío.

3.1. Materiales

A continuación se van a describir los materiales utilizados. En primer lugar se han fabricado máscaras usando unas láminas finas de latón, las células fabricadas son del tipo de heterounión dispersa basados en la mezcla de P3HT y PCBM. Los materiales utilizados para la fabricación de éstas son los siguientes:

- Sustrato:
 - Placa de vidrio de dimensiones 20x20x1.1 mm con una capa de ITO (óxido de Indio y estaño) (Delta technologies, 4-8 ohms/cuadrado).
- Para las capas intermedias entre electrodos:
 - Capa de poli-3,4-etilendioxitiofeno con sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS)(Heraeus-Clevios Al-4083 y Sigma-Aldrich-1.3 %wt dispersión acuosa) para la extracción de huecos e igualar la superficie rugosa del ITO.
 - Una mezcla con proporción 1.1:1 en peso de poli-3-hexiltiofeno (P3HT)(Sigma-Aldrich, pureza del 99.995%) y [6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster (PCBM) (Solenne, pureza del 99%) disuelta en diclorobenceno para la capa activa.
- Como electrodos:
 - ITO ya incorporado en el sustrato como ánodo
 - Aluminio evaporado en vacío como cátodo (Goodfellow, ϕ 0.25mm, pureza del 99.5%)

Como método estándar y de referencia para la deposición de las capas se ha utilizado el método de *spin coating*, mediante dos *spin coater* diferentes, el primero, de fabricación casera (con unas velocidades de giro de 1800 rpm y 800 rpm para la capa de PEDOT:PSS y PCBM respectivamente). Este primer spin fue usado durante la primera etapa, en la fabricación de dispositivos con diferente área. Y un segundo *spin coater* (SCS G3P-8 Spincoat Cookson Electronics) para el resto de dispositivos.

Para la fabricación de las células con la técnica de *spray coating* y *doctor blading* se ha utilizado un aerógrafo (Iwata HP-C PH Japan KH) y un cabezal diferente tipo cuña para adaptar la fresadora, respectivamente.

En el caso de los contactos la deposición del electrodo de aluminio ha sido realizada en una cámara de vacío donde un hilo fino de aluminio se evapora térmicamente durante 6 minutos a una presión inferior a 10^{-5} mbar y aproximadamente a una corriente entre 4.8 a 5.2 A.

3.2. Metodología

Como se ha comentado en el apartado de materiales, todo el proceso de fabricación se ha realizado en condiciones ambientales normales, por lo que se podría decir que los resultados obtenidos se acercan a un posible proceso industrial “low-cost” que puede realizarse al aire, a excepción claro está de la evaporación del aluminio. Para alcanzar todos los objetivos se han realizado en el trabajo un total de 4 grupos de experimentos.

Para la fabricación de las máscaras se puso en marcha una máquina herramienta de tipo fresadora con 3 ejes tal y como se aprecia en la figura 20, con un software de CNC (control numérico computerizado). Para ello se realizaron varias pruebas en unos tablones de madera, grabando diferentes diseños. Se depuró el software para evitar posibles fallos de código y se elaboró un pequeño manual para poder realizar máscaras con diversa geometría para las células solares.

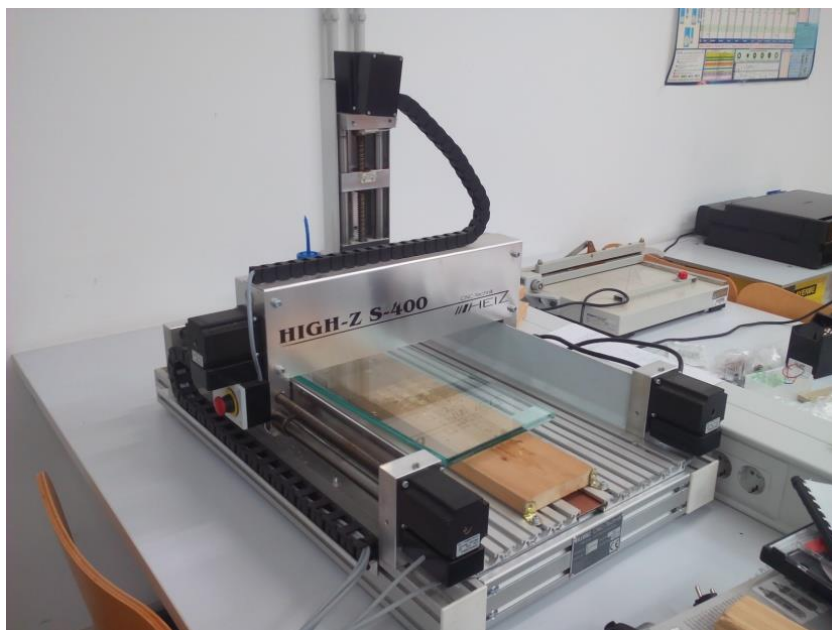


Figura 20. Máquina fresadora de 3 ejes.

Cabe destacar que la puesta a punto de la máquina fresadora de 3 ejes así como la depuración del software ha consumido una cantidad de tiempo importante dentro del desarrollo temporal del trabajo.

A continuación una vez el equipo estaba a punto, se diseñaron diferentes tipos de máscaras para su posterior uso en la evaporación de los electrodos. Estas máscaras estaban hechas de chapa fina de latón el cual era mecanizado íntegramente por la máquina mediante control numérico. El principal objetivo era variar la forma y área de éstos electrodos y comprobar su influencia en la eficiencia de las células solares.

Previo a la fabricación de las células solares es necesaria la eliminación de parte de la película de ITO sobre el sustrato cuadrado de vidrio. Para ello se sumerge parcialmente la superficie cubierta con el ITO en una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico ($20\% \text{HCl}/5\% \text{HNO}_3$). Seguidamente se realiza una limpieza del mismo para eliminar los restos de ácido y se produce en 3 etapas. Un primer baño en agua destilada durante unos 15 minutos, un segundo baño en isopropanol también durante 15 minutos y un último baño de nuevo en agua destilada durante 15 minutos. Todos ellos se realizan en una máquina de ultrasonidos con el fin de eliminar todas las impurezas.



Figura 21. Máquina de ultrasonidos.

A continuación se depositaría la capa de PEDOT: PSS, para favorecer la extracción de huecos, utilizando un filtro de $0.45 \mu\text{m}$, mediante un centrifugado en el *spin coater* a unos 1800 rpm y la película resultante se calienta en el horno a 120°C para su secado durante 10

minutos.

Para la deposición de la capa activa se usa una disolución de P3HT/PCBM en diclorobenceno en el *spin coater* a unas 800 rpm. Tras haber evaporado el electrodo de aluminio en la cámara de vacío se introduce en el horno durante 10 minutos a 120°C [8].



Figura 22. Células solares realizadas con la máscara 1.

Para todas las células fabricadas con las tres técnicas se ha utilizado la misma disolución. Para la técnica de *spray coating* se ha utilizado un aerógrafo fijo en el eje Y, con una presión de 1.4 bar con gas nitrógeno para depositar la capa activa. El proceso se realiza manualmente por lo que resulta difícil controlar el espesor. Por otro lado para la deposición mediante doctor blading se ha empleado la máquina fresadora de control numérico cambiando el cabezal pero en este caso controlando las pasadas y velocidad del cabezal, utilizando la máquina en movimiento manual con una velocidad de avance del cabezal de 2 mm/s. La velocidad es un parámetro crítico.



Figura 23. Aerógrafo para la capa activa.

3.3. Caracterización de los dispositivos

Para la caracterización de las células se utilizar un simulador solar (ABET Technologies Sun2000) (ver figura 24) que junto a una fuente de tensión programable KEITHLEY 230 y un nano voltímetro KEITHLEY 6514 que nos permite medir curvas IV en condiciones de iluminación. Los datos son adquiridos, representados y analizados con la ayuda del software LabView. Para controlar el espesor de las muestras se utiliza un espectrofotómetro VarianCary50 (UV-VIS).

En las técnicas de *spray coating* y doctor blading el espesor era difícil de controlar, en el primero debido a que teníamos el eje X libre, es decir, teníamos que realizar pasadas manualmente y a continuación medir los espesores y la absorbancia, siempre teniendo de referencia las células de *spin coating* las cuales sabemos que están en torno a 100-200 nm. De igual modo, en *doctor blading* debíamos controlar las pasadas y la velocidad de avance del eje en la fresadora, por lo que se optó a ponerla en movimiento manual, con una velocidad de 2mm/s. Este era un parámetro crítico.



Figura 24. Simulador solar para la caracterización.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se explicarán detalladamente los experimentos realizados y se mostrarán los resultados de los diferentes experimentos realizados. Para alcanzar los objetivos de este trabajo se han realizado un total de 4 grupos de experimentos.

4.1. Influencia del área en la eficiencia de una célula solar:

En primer lugar queremos comprobar como afecta el área y la geometría de los electrodos a los parámetros de funcionamiento de una célula solar orgánica. Para ello se diseñaron y fabricaron dos tipos de máscaras diferentes con la máquina fresadora tal y como se muestran en las figuras 25 y 26.

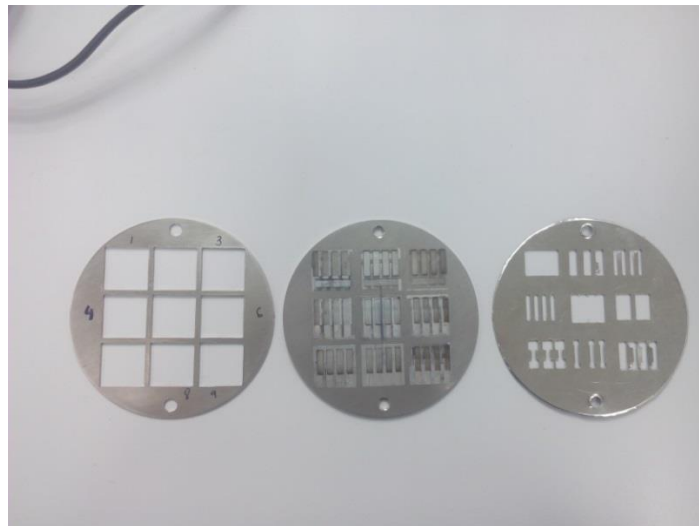


Figura 25. Máscaras para deposición de electrodos. Máscara 1 realizada con la fresadora (derecha).

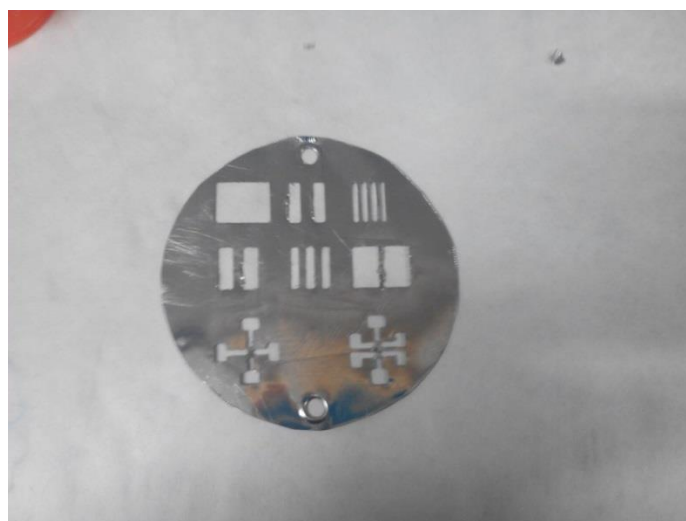


Figura 26. Máscara 2 realizada con la fresadora.

Con la máscara 1 se realizaron un total de cinco dispositivos, todos ellos de diferente área. Cada uno de estos dispositivos estaba a su vez formado por un número determinado de células. En la siguiente tabla se muestran:

Dispositivo	Nº de células
Cell 1	4
Cell 2	4
Cell 3	3
Cell 4	2
Cell 5	1

Tabla 1. Número de células por dispositivo en la máscara 1.

Cada una de las células de estos dispositivos tenía un área determinada como se observa en la tabla 2, donde se muestran las mejores células de cada uno de los dispositivos junto con sus parámetros más importantes:

Células	Área (cm ²)	PCE (%)	FF (%)	R _p (Ω)	R _s (Ω)
Cell 1C	0.06	0.04	15.95	1.04E+04	2.37E-05
Cell 2C	0.09	0.95	38.27	2.27E+03	2.1E-03
Cell 3C	0.12	1.11	41.98	3.23E+03	3.62E-03
Cell 4A	0.14	0.06	16.90	3.13E+03	1.40E-04
Cell 5A	0.34	0.03	14.09	1.98E+03	8.30E-05

Tabla 2. Parámetros de cada célula solar en los dispositivos de la máscara 1.

Este primer experimento se realizó mediante la técnica de *spin coating* [7], el electrodo de aluminio se evaporó en la cámara de vacío (apartado 3.1) y se llevaron al sistema de caracterización para su medida de valores IV.

Sabemos que el área no influye intrínsecamente en la eficiencia de las células hasta un cierto valor límite, cuando las pérdidas son considerables. En la tabla 2 se observa como la eficiencia de las células se ve afectada por el área, obteniendo los mejores resultados en las áreas de 0.09 y 0.12 cm². Para ello ya conociendo estos valores de área, en la figura 27 se ha representado la curva IV de las mejores células de cada dispositivo. Se toma esta decisión al comprobar que, al no estar optimizadas las sucesivas etapas de fabricación, un porcentaje de las células fabricadas no funcionan correctamente.

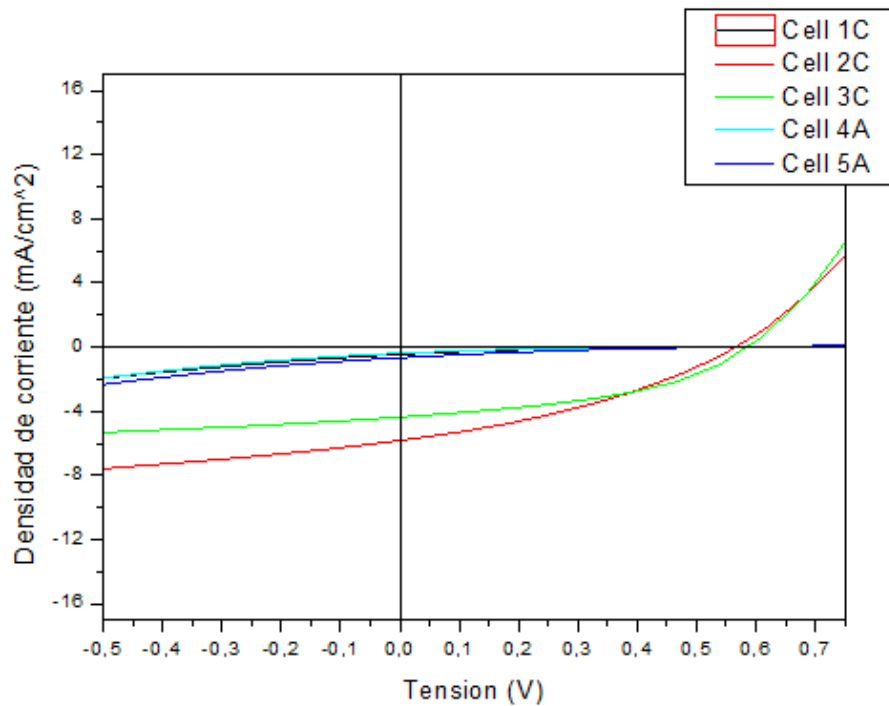


Figura 27. Curvas Densidad de corriente-Tensión (Máscara 1).

Se observa claramente como las células 2C (0.09 cm²) y 3C (0.12 cm²) son las que poseen una mejor eficiencia y factor de llenado con respecto a las demás algo que se observa también en la tabla 2 mostrada anteriormente. Para apreciarlo con mucha más claridad se ha mostrado en la figura 28 eficiencias frente a área.

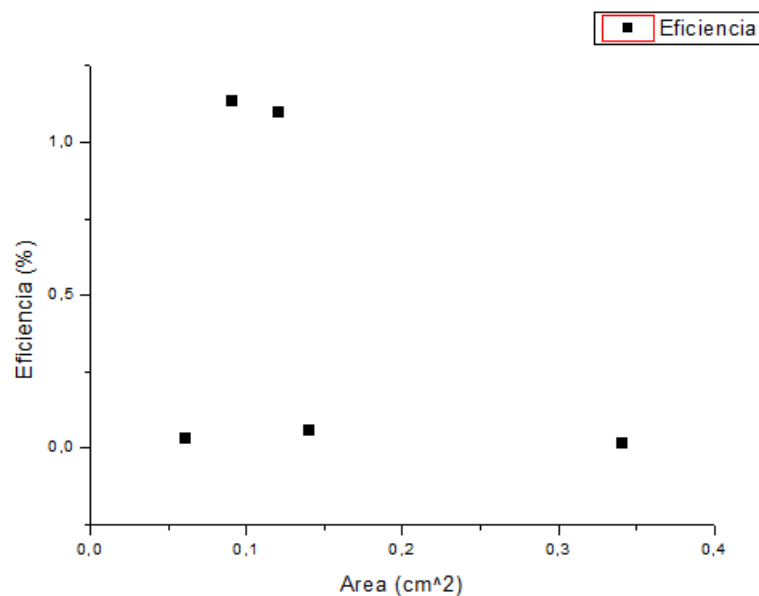


Figura 28. Eficiencia frente a área (Máscara 1).

Se aprecia que el rango de áreas más pequeño tiene un pico en la eficiencia y ésta decae conforme aumenta el área activa. Un gráfico similar se muestra en la figura 29, donde se tiene factor de llenado frente a área.

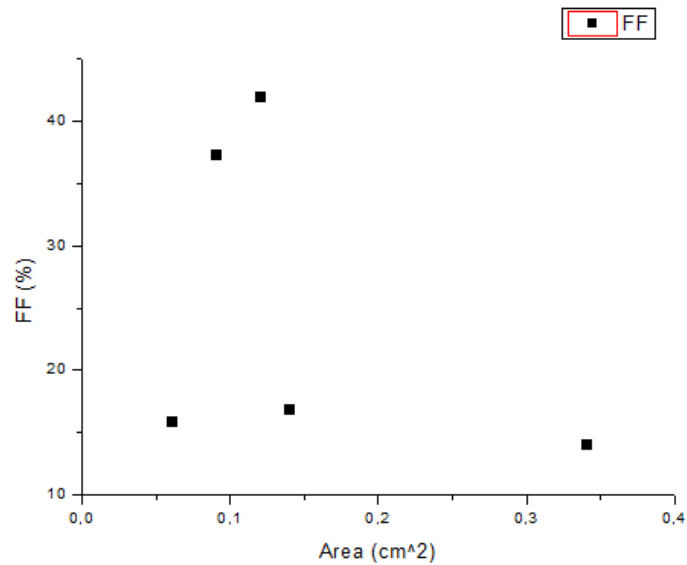


Figura 29. FF frente a área (Máscara 1).

Por último se muestra el parámetro I_{SC} frente a área, donde se observa como la densidad de corriente decae conforme aumenta el área. En cuanto al V_{OC} , es un parámetro que depende de las funciones de trabajo de los materiales y en este trabajo se han utilizado los mismos en todos los casos por lo tanto no debería variar demasiado y por eso no se ha incluido. Estos valores nos permiten conocer la potencia máxima disponible en la célula.

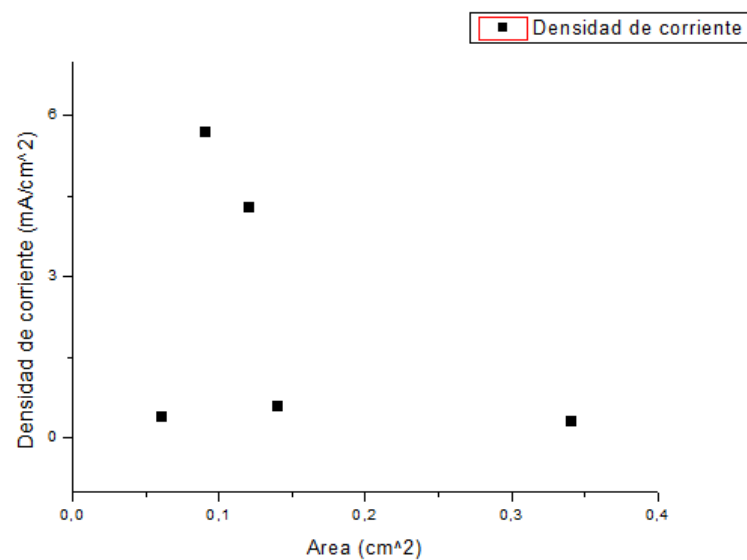


Figura 30. Densidad de corriente de cortocircuito frente a área (Máscara 1).

Posteriormente se realizó una segunda tanda de dispositivos, con el fin de confirmar o no, los resultados obtenidos en este primer intento. De la misma manera, el proceso de fabricación fue idéntico, así como sus materiales. En este caso se fabricaron con la máscara 2, pero añadiendo un dispositivo más, y un área intermedia. Los dispositivos quedaron como se muestra en la tabla 3:

Dispositivo	Nº de células
Célula 1	4
Célula 2	2
Célula 3	4
Célula 4	3
Célula 5	2
Célula 6	1

Tabla 3. Número de células por dispositivo en la máscara 2.

Sus respectivos parámetros más importantes:

Dispositivo	Área (cm ²)	PCE (%)	FF (%)	R _p (Ω)	R _s (Ω)
Cell 1D	0.06	0.84	38.43	5.65E+03	9.93E-04
Cell 2A	0.12	0.91	39.42	2.67E+03	1.9E-03
Cell 3B	0.12	0.87	39.01	2.81E+03	2.1E-03
Cell 4A	0.12	0.52	35.55	2.70E+03	1.10E-03
Cell 5A	0.21	1.34	42.15	1.90E+03	4.60E-03
Cell 6B	0.34	1.22	45.75	8.68E+04	7.60E-03

Tabla 4. Parámetros de cada célula solar en los dispositivos de la máscara 2.

Las curvas densidad de corriente-tensión de las mejores células de cada dispositivo se muestran a continuación en la figura 31.

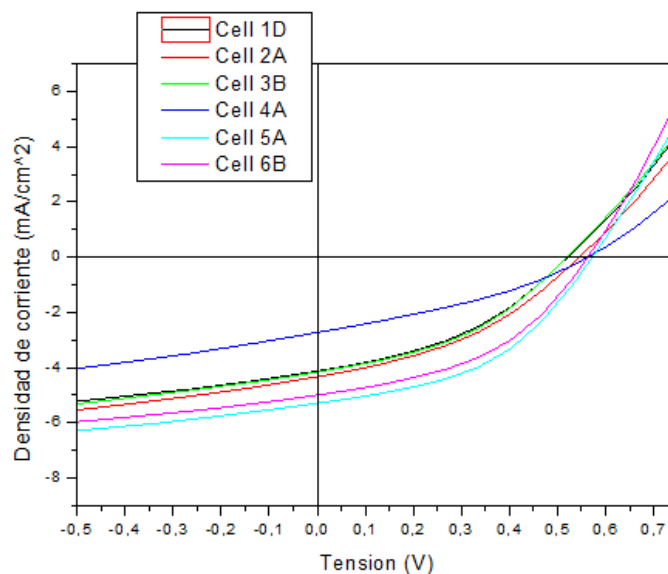


Figura 31. Densidad de corriente de las mejores eficiencias (Máscara 2).

Es interesante observar que las células 5 y 6 poseen eficiencias muy superiores a las demás teniendo un área mayor, esto se muestra más claramente en los respectivos gráficos de eficiencia (figura 32) y factor de llenado (figura 33), el cual se ve también que es mejor.

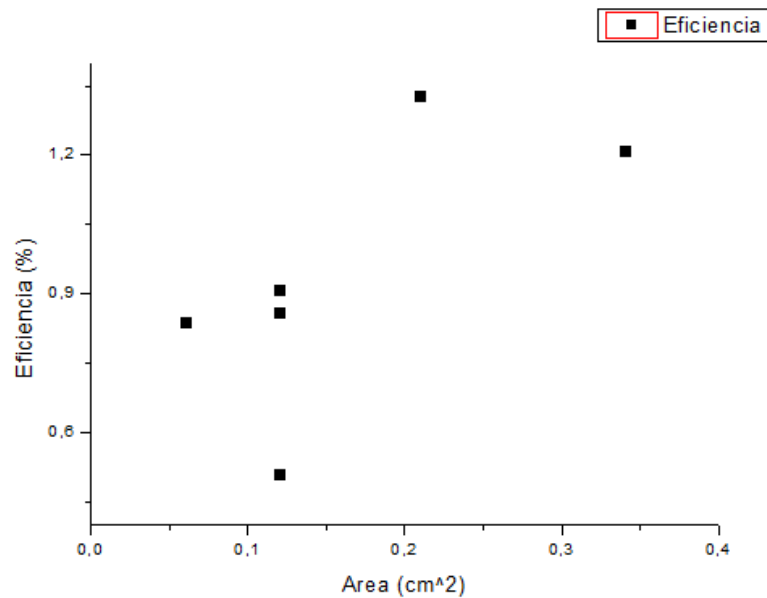


Figura 32. Eficiencia frente a área (Máscara 2).

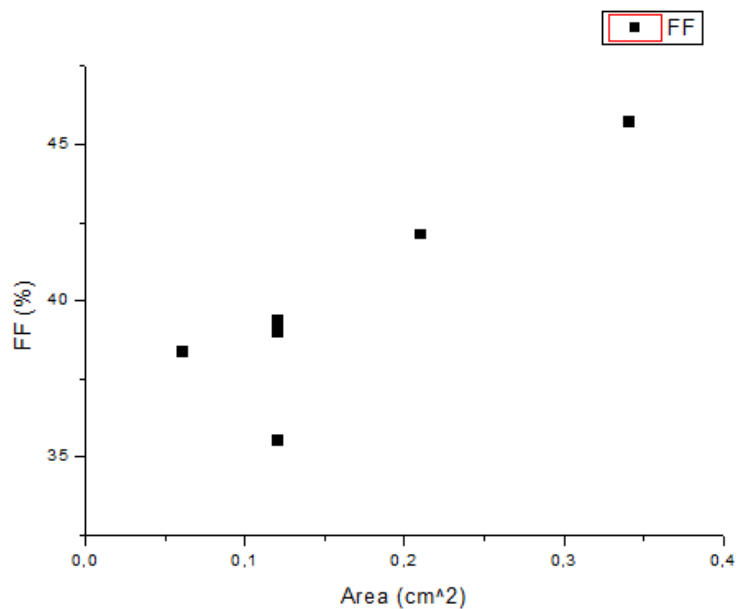


Figura 33. FF frente a área (Máscara 2).

Ambos gráficos son muy similares y nos confirman lo que a priori en la figura 31 se observaba, que las células con una mayor área en este caso, son las que poseen una mayor eficiencia y un mejor factor de llenado.

En cuanto al valor de I_{SC} se ha representado a continuación en la figura 34 para ver su evolución.

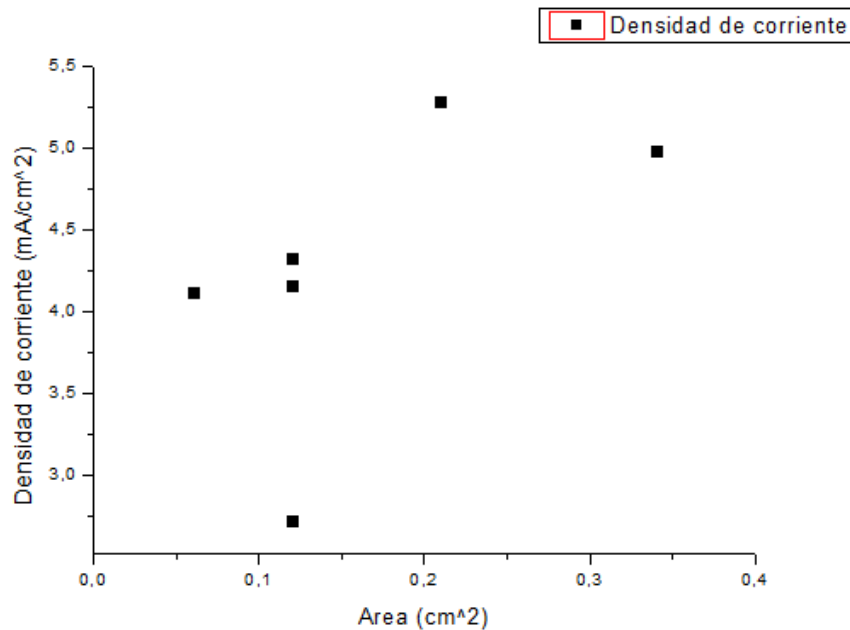


Figura 34. Densidad de corriente de cortocircuito frente a área (Máscara 2).

Por último hay dos parámetros importantes que no se han representado pero que dan información sobre las pérdidas que puede haber en una célula, ellos son las R_s y R_p (resistencia serie y paralelo). Se obtienen de la curva densidad de corriente-tensión de los dispositivos, en primer lugar la R_s está estrechamente ligada al V_{OC} , y se representa en primera aproximación como la pendiente de la curva IV cerca del corte con el eje horizontal (tensión) al igual que con cualquier otra resistencia en serie, nos interesa que sea lo más pequeña posible, para que pueda circular la mayor cantidad de corriente por ella sin pérdidas, por lo que valores cercanos a 0, son los ideales. De igual modo sucede con la R_p aunque en este caso, está relacionada con la I_{SC} y se representa en primera aproximación por la pendiente de la curva IV cercana al corte con el eje Y (corriente), en este caso valores cercanos al infinito (es decir, cuanto más grandes mejor) son los ideales.

En la tabla 2 y 4 se muestran los valores para las células fabricadas con la máscara 1 y 2.

Se comprueba fácilmente que las células con mayores eficiencias son las que poseen R_s menores, cercanos a 0, y R_p mayores, aunque están lejos de ser los ideales.

Las bajas eficiencias observadas cuando el área es más grande se pueden deber a la calidad de las capas fotoactivas depositadas siendo un parámetro más crítico cuanto mayor es el área de la película, dicha calidad es un parámetro difícil de controlar por lo que la eficiencia de los dispositivos vendría determinada más porque la película fuera de una calidad homogénea en toda su área, que por el área del contacto.

4.2. Evaluación de distintos métodos de impresión

4.2.1. Spin coating vs Spray coating

En este experimento se ha implementado el método de deposición para la capa activa en las células solares orgánicas de *spray coating* [21], en este caso se han fabricado dispositivos con el método habitual de *spin coating* (células de control) y un dispositivo mediante *spray*.

Para ello se ha procedido de la misma manera que en las células fabricadas mediante *spin coating*, excepto en la deposición de la capa activa, la cual se va a realizar mediante un aerógrafo. En él se introduce la misma disolución utilizada en las células de control y se esparce con unas determinadas pasadas sobre el sustrato. A continuación se introduce en la cámara de vacío y se evapora el electrodo de aluminio.

Para estimar el espesor con respecto a las células fabricada mediante *spin coating* se realizaron espectros de absorción UV-VIS. De acuerdo a la ley de Beer-Lambert, la absorbancia de un material es proporcional al espesor y concentración de especies absorbentes. Por tanto, siendo el mismo material depositado por ambas técnicas, iguales espesores corresponderían con iguales valores de absorbancia. Asimismo, conocido el espesor de una película es posible conocer el de otra del mismo material conociendo la relación entre valores de absorbancia. El área activa de estas células solares en este experimento y en los siguientes se ha decidido fijar en 0.09 cm^2 , de esta manera se disponen de 4 células por dispositivo.

En primer lugar se muestra la curva densidad de corriente-tensión en las dos mejores células de cada uno de los dispositivos como se observa en la figura 35.

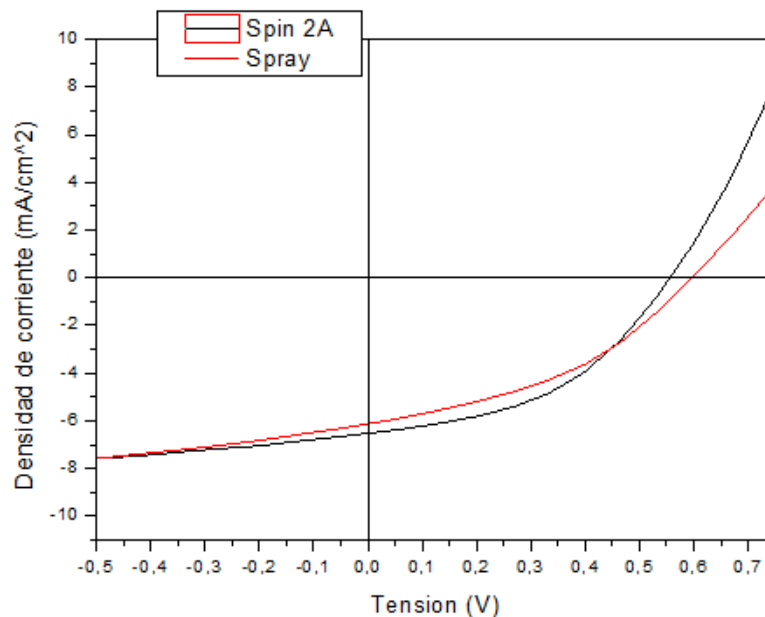


Figura 35. Densidad de corriente-tensión de las mejores eficiencias.

En la tabla 5 se muestran los parámetros más importantes:

Célula solar orgánica	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	η (%)	FF (%)	R_s (Ω)	R_p (Ω)
Spin 2A	0.53	-0.00034	1.61	46.39	0.003	3690
Spray	0.60	-0.00045	1.45	39.44	0.002	2760

Tabla 5. Parámetros de cada célula solar.

Se puede observar como el dispositivo fabricado por la técnica de *spray coating* tiene una eficiencia muy similar al fabricado por el método habitual de *spin coating* (valores superiores al 1%). Hay que destacar que ésta es la primera vez que se fabrican células solares mediante spray en nuestro laboratorio y además es un método mucho más fácil y rápido de reproducir a escala industrial. Para finalizar se observa que el factor de llenado, así como las resistencias serie y paralelo tienen unos valores más que aceptables.

A continuación en la figura 36, se muestra los espectros de absorbancia de las 2 células anteriores.

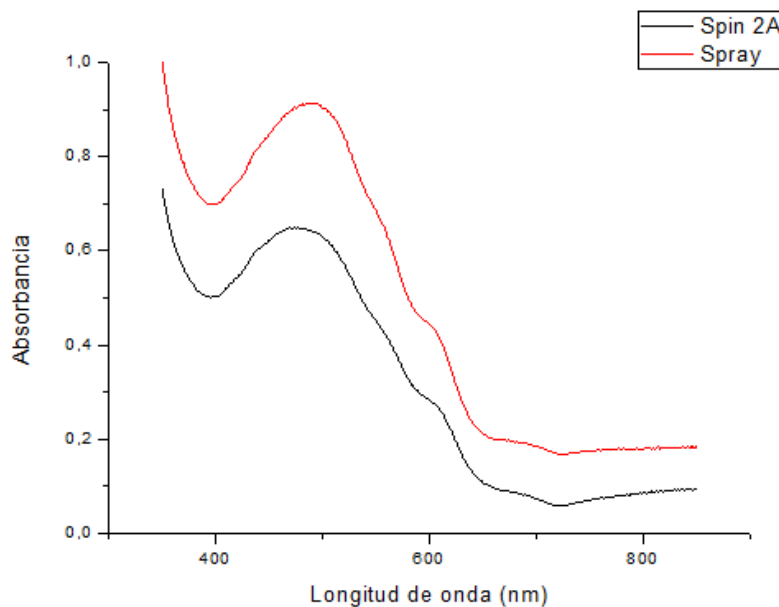


Figura 36. Curvas de absorbancia para determinar el espesor.

Con la ayuda de éstas curvas se puede estimar el espesor de las células fabricadas mediante *spray coating*, para este caso concreto, se observa que la célula fabricada mediante *spin coating* posee un pico de 0.65 y la de *spray* 0.91, estimamos que las células de *spin coating* poseen aproximadamente entre 100 y 200 nm de espesor de capa activa, fijando en este caso un valor de 100 y suponiendo que la relación es lineal, se calcula un espesor aproximado de capa activa de 140 nm.

4.2.2. Spin coating vs Spray coating (optimizado) vs Doctor blading

En el siguiente experimento se ha implementado otro método de deposición además del *spray coating* para la capa activa en las células solares orgánicas, en este caso es el llamado *doctor blading* [20] y se ha fabricado un dispositivo con este método. Además, se ha optimizado el método de *spray coating* y se han fabricado 3 dispositivos variando su espesor de capa activa para ver qué influencia tiene y también dos dispositivos mediante *spin coating* para tenerlos como referencia.

Para ello se ha fijado una cantidad de pasadas que corresponden a un espesor determinado, y se les ha denotado en delgada (9 pasadas), normal (12 pasadas) y gruesa (15 pasadas). Este número de pasadas se ha obtenido mediante unos ensayos en el sustrato de vidrio sin ITO y realizando sus correspondientes medidas en la máquina UV-VIS.

Para comenzar, se muestra la figura 37 con las curvas densidad de corriente-tensión:

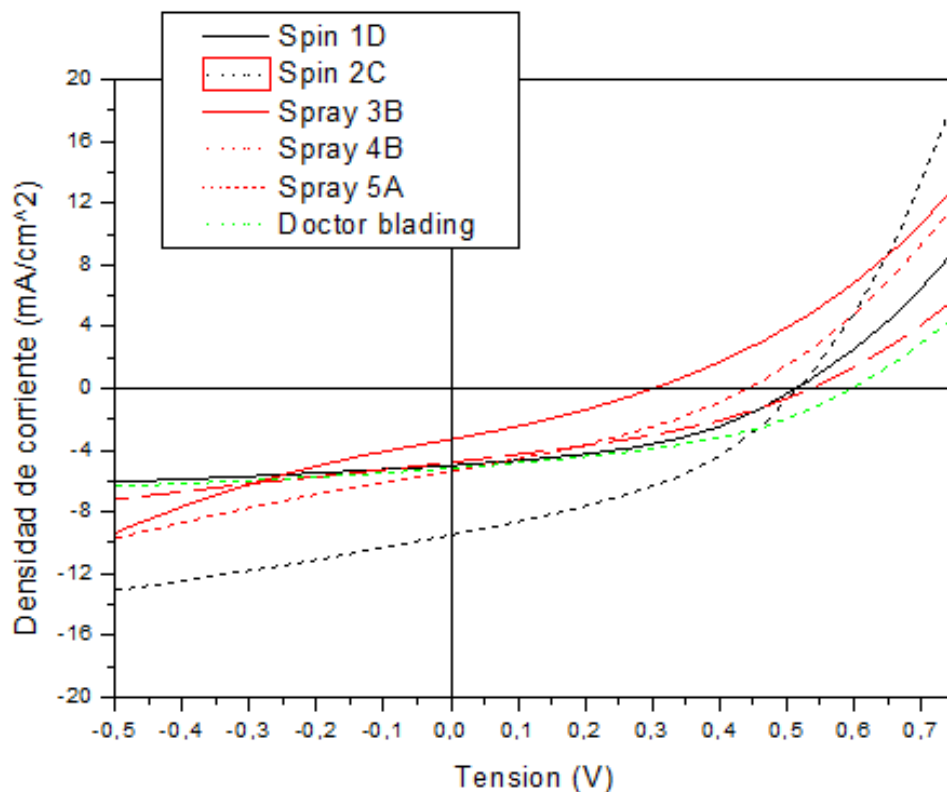


Figura 37. Curvas densidad de corriente-tensión de las mejores eficiencias.

A continuación se muestran los parámetros más significativos de las células en la tabla 6:

Célula solar	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	η (%)	FF (%)	R_s (Ω)	R_p (Ω)
Spin 1D	0.53	-0.00044	1.11	41.58	2.2E-03	3508
Spin 2C	0.53	-0.00014	1.93	38.17	7.03E-4	7575
Spray 3B	0.33	-0.00029	0.28	25.93	1.4E-03	1183
Spray 4B	0.46	-0.00048	0.78	31.14	2.1E-03	1345
Spray 5A	0.53	-0.00043	0.91	35.75	1.4E-03	2132
Doctor blading	0.60	-0.00046	1.28	41.30	2E-03	3164

Tabla 6. Parámetros más importantes de cada célula solar.

Con estos datos y las curvas densidad de corriente-tensión mostradas anteriormente en la figura 37 se pueden sacar las primeras conclusiones.

Se aprecia como todas las células fabricadas en este experimento poseen eficiencias y factores de llenado más que aceptables, excepto para las células fabricadas por *spray coating*, las cuales solo las que han recibido 9 y 12 pasadas en la deposición de la activa poseen valores inferiores. Nos encontramos que con la técnica de *doctor blading* se han obtenido buenos resultados en su primer intento. En la figura 38 se muestran de nuevo los espectros de absorbancia realizados para este experimento.

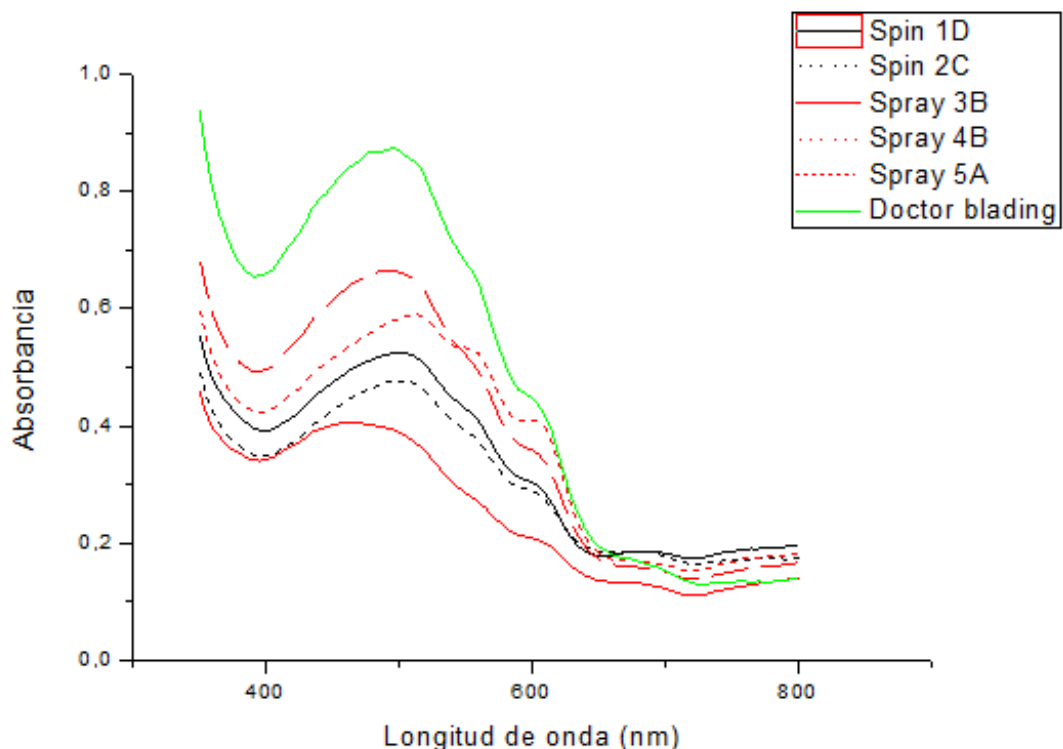


Figura 38. Curvas de absorbancia para determinar el espesor.

Nuevamente se procede al cálculo del espesor de las células fabricadas mediante *spray coating* y *doctor blading*.

Para la célula de *spray 3B* se observa que posee un pico en 0.41 mientras que la de *spin 1D* (la cual vamos a tomar de referencia para el resto de cálculos) lo tiene en 0.52, si de nuevo fijamos 100 nm se obtiene un espesor de 80 nm, ligeramente más delgada, gracias al menor número de pasadas al que fue sometida.

Por otro lado la célula 4B posee el pico en 0.59, obteniendo así un espesor de 113 nm, siendo ésta ligeramente superior.

En último lugar de las células *spray* tenemos la 5A, la cual posee un pico en 0.66, con un espesor de 130 nm lo que nos da el mayor de los tres.

En cuanto a la célula fabricada por *doctor blading* su pico está en 0.87, siendo el más alto de todos. Su espesor es de 170 nm, esto es debido principalmente porque aún no se controlaban del todo las pasadas y la velocidad en la deposición de la capa.

Los resultados obtenidos con la técnica de *doctor blading* son más que aceptables y muy prometedores como se había podido ver en el gráfico 37, en este caso las células fabricadas mediante *spray coating* están en torno al 1% de eficiencia y es algo aceptable ya que los factores de llenado de todas ellas son muy similares y se ha conseguido controlar mejor la deposición de la capa activa de una manera reproducible. Las resistencias serie y paralelo también están en rango de valores aceptable.

Estos resultados se pueden deber a que el espesor de la capa activa influye en la eficiencia de las células solares comprobándose que las células fabricadas mediante las técnicas de *spray coating* y *doctor blading* con un espesor de capa activa más cercano a las fabricadas mediante *spin coating* poseen mejores eficiencias y factores de llenado que las células con una película delgada de capa activa (véase la célula *spray 3B*).

4.2.3. Spin coating vs Spray coating vs Doctor blading

En el siguiente y último experimento se ha procedido de nuevo a la fabricación de seis dispositivos mediante las tres técnicas de deposición de capa activa ya implementadas, en este último caso se ha tratado de optimizar fases de la impresión del método de *doctor blading*.

Para ello, se ha ajustado la velocidad del cabezal de la fresadora, y también se ha fijado el número total de pasadas del mismo.

Para este caso concreto, se han fabricado de nuevo seis dispositivos, dos de cada uno. Las curvas densidad de corriente-tensión se muestran en la figura 39:

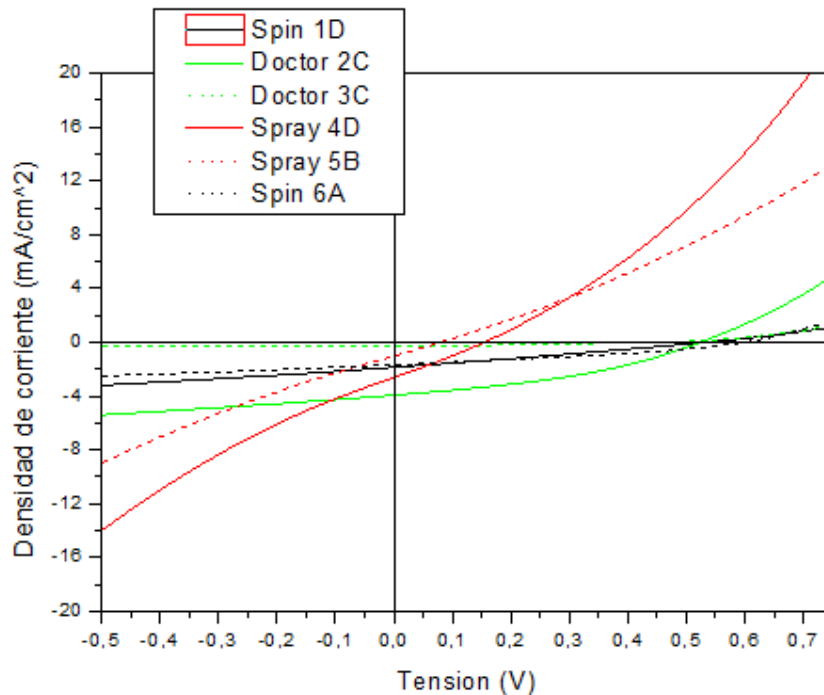


Figura 39. Curvas densidad de corriente-tensión de las mejores eficiencias.

Los parámetros de cada célula solar se muestran en la tabla 7:

Célula solar	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	η (%)	FF (%)	R_s (Ω)	R_p (Ω)
Spin 1D	0.53	-1.6E-04	0.26	26.61	3.78E-04	3745
Doctor 2C	0.50	-3.5E-04	0.76	38.78	1.5E-03	3174
Doctor 3C	0.45	-2.2E-04	0.49	43.80	1.2E-03	6802
Spray 4D	0.15	-2.3E-04	0.10	25.79	2.1E-03	666
Spray 5B	0.10	-9.1E-05	0.02	19.08	1.3E-03	833
Spin 6A	0.60	-1.5E-04	0.33	32.50	5.09E-4	5747

Tabla 7. Parámetros más importantes de cada célula solar.

A partir de la gráfica 39 y de la tabla 7 se extrae que las eficiencias de todas las células fabricadas no poseen eficiencias excesivamente buenas, salvo las fabricadas por *doctor blading* que aún se encuentran en un rango de valores medio dentro de nuestros experimentos. De igual modo sucede con sus factores de llenado y sus resistencias serie y paralelo.

La posible causa de estos valores tan bajos se puede deber a que una vez que la capa activa se deposita las células comienzan a degradarse y en este caso pasó mucho tiempo desde que se depositó la primera capa activa hasta que se evaporó el aluminio, aproximadamente una hora y media. Hay que destacar que en el experimento anterior, también se controló el tiempo a la hora de depositarse la primera y la última de las capas activas, pero en ese caso no fue tan determinante, debido a que el tiempo pasado fue mucho menor, de aproximadamente una media hora.

A continuación se muestran los espectros de absorbanza en la figura 40.

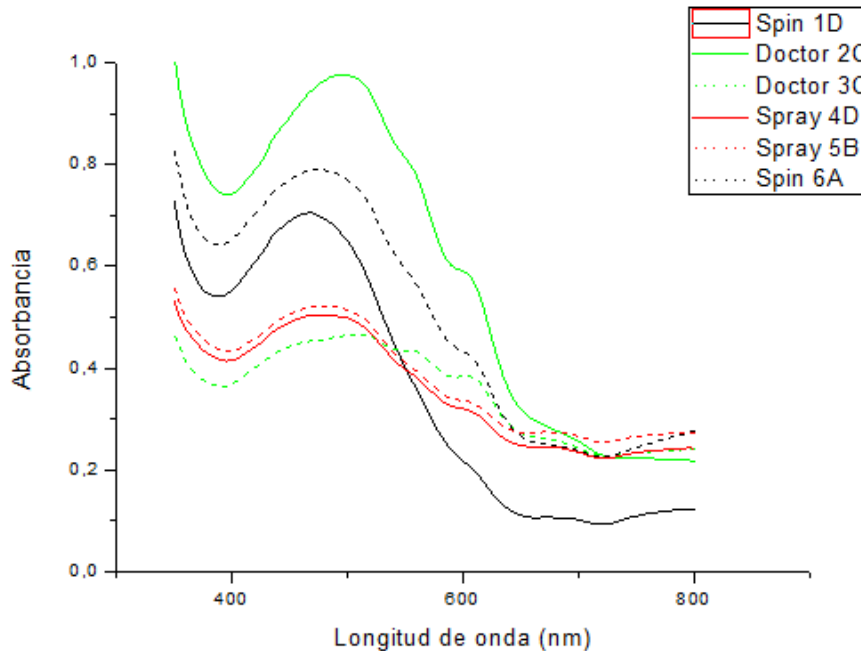


Figura 40. Curvas de absorbanza para determinar el espesor.

Nuevamente procedemos de igual modo a la estimación de los espesores. Fijamos de referencia la célula *Spin 1D*, con su respectivo espesor en 100 nm. En la figura 42 se aprecia un pico aproximadamente de 0.7.

Para las células de *spray 4D* y *5B* se observan unos picos de 0.5 y 0.55 respectivamente, con lo que se obtiene unos espesores de 70 y 80 nm inferiores a una fabricada por *spin coating*.

En cuanto a las células fabricadas por *doctor blading* se aprecian picos de 1 y 0.45 para las células *2C* y *3C* respectivamente. Calculando los espesores se obtiene unos valores de 143 y 65 nm. En este experimento al igual que sucedía en el anterior, se pudo controlar de una manera más precisa la deposición y pasadas de estas capas.

A partir de estos datos se puede decir que al igual que sucedía en el experimento anterior, el espesor de la capa activa influye en los parámetros de la célula solar y se ha demostrado que las células con un espesor cercano a las células de control fabricadas mediante *spin coating* dan mejores resultados. Además, se ha observado que un tiempo excesivo desde que se deposita la primera capa activa hasta la evaporación del aluminio afecta también de manera directa a la eficiencia.

5. CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se ha podido demostrar que el avance y desarrollo de este tipo de dispositivos orgánicos se debe principalmente no solo a la tecnología de materiales orgánicos, si no a un compromiso conjunto de las técnicas y métodos de fabricación, junto con sus respectivos costes de producción y de su degradación, aunque este último apartado no se ha tratado en este trabajo, pero si es un factor significativo que no debe ignorarse.

Durante todo el trabajo se ha podido observar que hay una gran variedad de métodos para la deposición de la capa activa de dispositivos fotovoltaicos orgánicos. De entre todos en este trabajo se han abordado tres de ellos, el método de *spin coating*, *spray coating* y *doctor blading*.

Aunque sería deseable contar con un mayor número de experimentos para comprobar los diversos resultados observados, en el presente trabajo se han mostrado un conjunto de variables a tener en cuenta a la hora de fabricar y optimizar las técnicas de deposición utilizadas.

Se ha estudiado la influencia del área activa en el funcionamiento de las células solares fabricadas. Para ello se fabricaron diferentes máscaras para la deposición del electrodo de aluminio mediante una máquina de control numérico. Se ha comprobado que, en el rango estudiado ($0.06 - 0.34 \text{ cm}^2$) el área y la geometría del electrodo no constituyen un factor de variación de los parámetros de funcionamiento de los dispositivos, esto puede deberse más a la calidad de las películas de la capa activa, que al área del electrodo. Además se adaptó la máquina de control numérico para la deposición de la capa activa por el método de *doctor blading*.

Se han fabricado por primera vez en este laboratorio células solares orgánicas mediante las técnicas de deposición de capa activa *spray coating* y *doctor blading*. En la primera se han obtenido resultados muy prometedores (en un rango de eficiencias entre 0.5 y 1 %) optimizando el proceso mediante el control del espesor de la película de capa activa depositada. De este modo pudo comprobarse como éste influye en la eficiencia, disminuyendo éste valor conforme más delgada es la película.

De igual modo con la técnica de *doctor blading*, se obtuvieron resultados muy buenos, con valores entre 0.5 y 1.3%.

Se ha comprobado que ya durante el proceso de fabricación las células se degradan desde el primer momento que se deposita la capa activa hasta que se evapora el aluminio. Intervalos cortos de tiempo, inferiores a 1 hora, no disminuyen significativamente la eficiencia (si tomamos como valor medio de eficiencia entre 0.6 y 0.8%).

Todos estos resultados obtenidos llevan a la determinación de una posible línea de investigación futura optimización de estas técnicas de impresión para una mejora en los

parámetros de las células y de todo el sistema de fabricación. Además, enmarcado dentro de esta posible nueva línea de investigación se encuentra el uso de nuevos materiales poliméricos y el uso de sustratos flexibles. Actualmente el uso de la tecnología invertida en células solares orgánicas es un foco importante de investigación, en donde éstas técnicas de impresión adquieren un rol importante, ya que se eliminaría el paso de evaporación térmica en vacío, pudiendo imprimir estos electrodos mediante ellas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Espinosa, R. García Valverde, Frederik C. Krebs. *Life-cycle analysis of product integrated polymer solar cells*. Energy Environ Science; 4 (2011) 1547-1557.
- [2] Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, and Jan C. Hummelen. *Plastic Solar Cells*. (2001)
- [3] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. NREL Website
- [4] J. Padilla, R.G. Valverde, A.J. Fernández Romero, A. Urbina, *Polímeros semiconductores: su papel en un desarrollo energético sostenible*. (2010)
- [5] Mario Pagliaro, Rosaria Ciriminna, and Giovanni Palmisano. *Flexible Solar Cells*. ChemSusChem; 1 (2008) 880.
- [6] M. Niggemann, B. Zimmermann, J. Haschke, M. Glatthaar, A. Gombert. *Organic solar cell modules for specific applications—From energy autonomous systems to large area photovoltaics*. Thin Solid Films; 516 (2008) 7181.
- [7] Yongye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Szu-Ting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, and Luping Yu. *For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%*. Advanced Materials; 22 (2010) 135.
- [8] Frederik C. Krebs, Jan Fyenbo and Mikkel Jørgensen. *Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing*. Journal of Materials Chemistry ; 20 (2010) 8994
- [9] Christoph J. Brabec. *Organic photovoltaics: technology and market*. Solar Energy Materials and Solar Cells. 83 (2004) 273-292
- [10] Urbina A. *Ingeniería de los Sistemas Fotovoltaicos*. Asignatura Máster de EERR. Universidad Politécnica de Cartagena. (2013)
- [11] PälviKopola, Tom Aernouts, Rafal Sliz, StéphaneGuillerez, MarilYlikunnari. *Gravure printed flexible organic photovoltaic modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells; 95 (2011) 1344.
- [12] Sean E. Shaheen, Rachel Radspinner, Nasser Peyghambarian and Ghassan E. Jabbour. *Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing*. Applied Physics Letters; 79 (2001) 2996.
- [13] T. Aernouts, a T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, and J. Poortmans. *Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers*. Applied Physics Letters; 92 (2008)
- [14] T.L. Benanti, D. Venkataraman. *Organic solar cells: an overview focusing on active layer morphology*. Photosynthesis Research. 87 (2006) 73–81.

- [15] René Janssen. *Introduction to polymer solar cells*. Departments of Chemical Engineering & Chemistry and Applied Physics, Eindhoven University of Technology, The Netherlands. (2005)
- [16] N. Espinosa Martínez, *Organic solar cells: life cycle assessment as a research tool to reduce payback time and environmental impacts*. Tesis Doctoral. UPCT (2012) 150.
- [17] Nazario Martín, José L. Segura, Rafael Gómez. *Células solares de plástico: Un reto para los nuevos materiales orgánicos del siglo XXI*. Departamento de química orgánica, facultad de química, Universidad Complutense de Madrid. (2000)
- [18] Gang Li, Rui Zhu, Yang Yang. *Polymer Solar Cells*. Nature Photonics. 6 (2012)153–161
- [19] Paul Heremans, David Cheyns, Barry P. Rand. *Strategies for increasing the efficiency of heterojunction organic solar cells: Material Selection and Device Architecture*. Accounts of Chemical Research. 42 (11) (2009) 1740-1747
- [20] Christoph J. Brabec and James R. Durrant. *Solution-Processed Organic Solar Cells*. MRS Bulletin 33 (2008) 670.
- [21] Claudio Girotto, Barry P. Rand, Jan Genoe, Paul Heremans. *Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells*. Energy Materials and Solar Cells; 93 (2008) 454.
- [22] Alexander Colsmann, Jens Czolk, Simon Hettler, Michael F. G. Klein, Erich Müller, Philipp Müller, Marina Pfaff, Manuel Reinhard, Sebastian Valouch. *Electronic and Morphological Properties of Organic and Hybrid Solar Cells*. Center for Functional Nanostructures, Karlsruhe Institute of Technology (2011).

ANEXOS

Índice de figuras

Figura 1. Eficiencias obtenidas en diferentes sistemas fotovoltaicos 2001-2015 [2].	5
Figura 2. Diagrama de una célula solar con unión p-n, y una célula solar orgánica de heterounión [6].	6
Figura 3. Esquema de funcionamiento de una célula solar [7].	6
Figura 4. Diagrama de bandas de una OSC [6].	7
Figura 5. En un semiconductor convencional, la absorción de luz genera un campo eléctrico que separa las cargas fotoinducidas. E_c y E_v son las bandas de conducción y valencia respectivamente [9].	8
Figura 6. Diagrama de la configuración bicapa (Lynn, 2010)	9
Figura 7. Diagrama de la configuración heterounión dispersa [22].	10
Figura 8. Estructura química de dos moléculas usadas en la fabricación de OSCs. P3HT y PCBM [7].	10
Figura 9. Esquema de la arquitectura de una célula solar orgánica normal.	11
Figura 10. Circuito equivalente de una célula solar [15].	12
Figura 11. a) Curva IV de una célula solar en oscuridad (negro) y en iluminación (rojo). b) Punto de máxima potencia en una curva IV definido por I_{max} y V_{max} [8].	13
Figura 12. Dibujo esquemático de la técnica de flexografía [13].	15
Figura 13. Dibujo esquemático de la técnica de grabado [16].	15
Figura 14. Dibujo esquemático de la técnica de serigrafía [17].	16
Figura 15. Dibujo esquemático de la técnica de impresión por chorro [18].	17
Figura 16. Dibujo esquemático de la técnica de spin coating [12].	17
Figura 17. Dibujo esquemático de la técnica de dr. Blading [19].	18
Figura 18. Dibujo esquemático de la técnica de spray coating [20].	18
Figura 19. Planificación del proyecto.	20
Figura 20. Máquina fresadora de 3 ejes.	22
Figura 21. Máquina de ultrasonidos.	23
Figura 22. Células solares realizadas con la máscara 1.	24
Figura 23. Aerógrafo para la capa activa.	24
Figura 24. Simulador solar para la caracterización.	25
Figura 25. Máscaras para deposición de electrodos. Máscara 1 realizada con la fresadora (derecha).	26
Figura 26. Máscara 2 realizada con la fresadora.	26
Figura 27. Curvas Densidad de corriente-Tensión (Máscara 1).	28
Figura 28. Eficiencia frente a área (Máscara 1).	28
Figura 29. FF frente a área (Máscara 1).	29
Figura 30. Densidad de corriente de cortocircuito frente a área (Máscara 1).	29

Figura 31. Densidad de corriente de las mejores eficiencias (Máscara 2).....	30
Figura 32. Eficiencia frente a área (Máscara 2).....	31
Figura 33. FF frente a área (Máscara 2).	31
Figura 34. Densidad de corriente de cortocircuito frente a área (Máscara 2).....	32
Figura 35. Densidad de corriente-tensión de las mejores eficiencias.....	33
Figura 36. Curvas de absorbancia para determinar el espesor.....	34
Figura 37. Curvas densidad de corriente-tensión de las mejores eficiencias.	35
Figura 38. Curvas de absorbancia para determinar el espesor.....	36
Figura 39. Curvas densidad de corriente-tensión de las mejores eficiencias.	38
Figura 40. Curvas de absorbancia para determinar el espesor.....	39

Índice de tablas

Tabla 1. Número de células por dispositivo en la máscara 1.	27
Tabla 2. Parámetros de cada célula solar en los dispositivos de la máscara 1.	27
Tabla 3. Número de células por dispositivo en la máscara 2.	30
Tabla 4. Parámetros de cada célula solar en los dispositivos de la máscara 2.	30
Tabla 5. Parámetros de cada célula solar.....	34
Tabla 6. Parámetros más importantes de cada célula solar.	36
Tabla 7. Parámetros más importantes de cada célula solar.	38

Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Circuito equivalente de una célula solar.....	12
Ecuación 2. Factor de llenado de una célula solar.	14
Ecuación 3. Punto de máxima potencia.	14
Ecuación 4. Eficiencia de una célula solar.	14