



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

## Fabricación de células solares orgánicas en arquitectura invertida

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES

**Autor:** Alba Jiménez Pagán  
**Directores:** Javier Padilla Martínez  
José Abad López

Cartagena, Septiembre 2015



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

# ÍNDICE

## **I. INTRODUCCIÓN**

- 1. OBJETIVO**
- 2. INVESTIGACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGÍAS DE GENERACIÓN DE ENERGÍA**
- 3. BREVE HISTORIA DE LAS CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS (OSCs)**
- 4. PRINCIPIO DE OPERACIÓN Y PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS EN OSCs**
- 5. MATERIALES**
- 6. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN EN OSCs**
- 7. OSCs DE HETEROUNIÓN DISPERSA EN ARQUITECTURA INVERTIDA**
- 8. TÉCNICAS DE PROCESADO**

## **II. EXPERIMENTAL**

- 1. MATERIALES**
- 2. MÉTODO DE FABRICACIÓN**
- 3. MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN**

## **III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

- 1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ANNEALING DE LA CAPA DE ZnO**
- 2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ANNEALING DE LA CAPA ACTIVA**
- 3. INFLUENCIA DE LA CAPA TRANSPORTADORA DE HUECOS PEDOT:PSS**
- 4. DEGRADACIÓN BAJO ILUMINACIÓN**
- 5. DEGRADACIÓN EN OSCURIDAD**

## **IV. CONCLUSIONES**

## **V. BIBLIOGRAFÍA**

## **VI. ANEXOS**

- 1. ABREVIATURAS**
- 2. ÍNDICE DE FIGURAS**
- 3. ÍNDICE DE TABLAS**



# I. INTRODUCCIÓN

## 1. OBJETIVO

El principal objetivo de este trabajo es la fabricación de células solares orgánicas en arquitectura invertida, así como la optimización de parámetros y materiales utilizados durante el proceso de fabricación a escala de laboratorio para una mejora de la eficiencia de este tipo de dispositivos.

Finalmente se evaluará la estabilidad de los dispositivos fabricados estudiando su degradación y comparándola con dispositivos fabricados en arquitectura estándar.

## 2. INVESTIGACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGÍAS DE GENERACIÓN DE ENERGÍA

Debido al incremento de la demanda energética, el calentamiento global y la disminución de las reservas de combustibles fósiles, en las últimas décadas se ha producido un auge en la investigación de fuentes de energía renovable. El consumo mundial de energía eléctrica es de alrededor de 13 TW y se prevé un incremento hasta los 30 TW para 2050. Por ello, es necesaria la búsqueda de fuentes de energía medioambientalmente sostenibles y económicamente viables, que puedan sustituir o reducir el uso de las fuentes de energía convencionales.<sup>1</sup>

La tecnología fotovoltaica, que genera electricidad a partir de la luz del sol, es una solución prometedora para ayudar a combatir la crisis energética. Actualmente, las tecnologías que dominan el mercado fotovoltaico están basadas en varios materiales inorgánicos, como el silicio, semiconductores del grupo III-V, CdTe o CIGS. Sin embargo, aunque se han conseguido buenas eficiencias, la energía fotovoltaica sólo contribuye al 0,1% de la producción de electricidad, debido sobre todo a los altos costes de producción.<sup>2</sup>

En las últimas décadas, el desarrollo de las células fotovoltaicas orgánicas (OSCs) ha recibido una gran atención debido a: su potencial como fuente de energía a bajo coste, su gran flexibilidad en la síntesis de materiales y la posibilidad de producir células solares flexibles, de bajo peso y manufactura sencilla.<sup>2</sup>

Las OSCs, están basadas en semiconductores orgánicos (materiales de carbono cuya cadena principal contiene enlaces conjugados, es decir con alternancia de enlaces simples C-C y dobles C=C). La deslocalización de electrones a lo largo de las cadenas conjugadas es el mecanismo responsable de las propiedades semiconductoras de estos dispositivos.<sup>3</sup>

Con el descubrimiento de los polímeros semiconductores durante la década de los 70s por Alan Heeger, Hideki Sirakawa y Alan MacDiarmid (los tres recibieron el Premio Nobel de Química compartido en el año 2000), se abrió un nuevo camino de investigación en la electrónica. Desde entonces, han surgido un sinfín de nuevas aplicaciones que combinan las características típicas de los plásticos (como la flexibilidad y el fácil procesado) con las propiedades ópticas y eléctricas de los conductores y semiconductores. Algunas de estas tecnologías ya están muy maduras, como es el caso de los diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs).

Otras, sin embargo, están en proceso de desarrollo como por ejemplo: transistores de efecto campo (OFETs) para producir papel electrónico y piel artificial, interfaces neuronales o detectores flexibles de rayos X para aplicaciones médicas.<sup>4</sup>

En términos eléctricos, hay dos distinciones importantes entre semiconductores orgánicos e inorgánicos:

En primer lugar, aunque los portadores de carga se mueven libremente a través de los enlaces conjugados, el transporte de carga intermolecular es mucho más difícil para los materiales orgánicos, ya que el método de transporte que incluye transporte intracadena (bandas de extensión limitada) junto a transporte intercadena (consistente en el salto de los portadores de carga desde una molécula a la adyacente (hopping)), limita el transporte de carga a nivel macroscópico. Como resultado de esto, la movilidad de carga de los materiales orgánicos es significativamente más baja que la movilidad de los materiales inorgánicos, como el silicio ( $10^{-3}$  vs  $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).<sup>2</sup> Sin embargo, los altos coeficientes de absorción de luz de los semiconductores orgánicos permiten a estos materiales capturar la mayoría de fotones (dentro de un rango de absorción) usando capas delgadas ( $\sim 100\text{-}200 \text{ nm}$ ).<sup>2</sup>

La segunda diferencia a destacar entre los semiconductores orgánicos e inorgánicos, es la naturaleza de los excitones que se forman. En el caso de los orgánicos, tienen una fuerte energía de enlace resultado de su baja constante dieléctrica  $\epsilon_r = 2\text{-}4$ , lo que hace difícil la separación del electrón y hueco en portadores independientes que permitan extraer la carga, mientras que los excitones de los semiconductores inorgánicos se separan de forma casi inmediata en electrones libres y huecos a temperatura ambiente.<sup>2</sup>

Aunque la tecnología solar orgánica se encuentra aún en fase de investigación y comienzo de producción industrial, esta tecnología ofrece varias ventajas a su homóloga inorgánica que son de gran importancia como: reducción del consumo de energía y del tiempo de manufactura, disminución significativa de los costes y dispositivos de mucho menos grosor.

### 3. BREVE HISTORIA DE LAS CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS (OSCs)

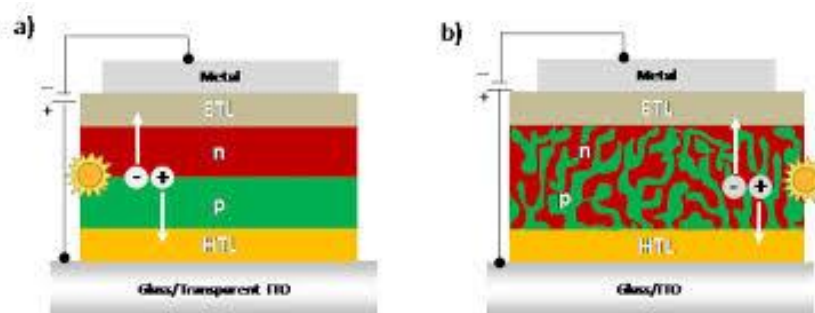
El desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos basados en semiconductores orgánicos, se ha conseguido tras un largo camino de investigación. El primer concepto de célula solar orgánica fue descrito por Kearns y Calvin en 1958. Sin embargo, la eficiencia de este tipo de dispositivos no superó el 0,1% de eficiencia durante más de 20 años.<sup>5</sup>

Uno de los primeros avances significativos que se consiguieron en este campo, se dio en 1986 por Tang y colaboradores usando una estructura bicapa, consistente en 2 electrodos (ITO y plata), películas delgadas de moléculas pequeñas tipo -p (ftalocianina de cobre) y moléculas tipo-n (derivados de diimidazoles del perileno) alcanzando una eficiencia en la conversión de la energía o potencia (PCE) del 1%.<sup>2</sup> El siguiente paso de gran importancia se produjo a principios de los años 90 cuando Heeger, Sariciftci y colaboradores demostraron la rápida transferencia de electrones entre un polímero conjugado y derivados del fullereno. Este descubrimiento proporcionó un fundamento sólido para la tecnología de dispositivos orgánicos fotovoltaicos (OPV).<sup>3</sup>

Sin embargo, los dispositivos con estructura bicapa demostraron tener muy bajas eficiencias, debido a la corta vida de los excitones ya que su longitud de difusión tan sólo es de unos 10 nm. Por ello, el grosor de la capa activa debía ser muy fino para evitar la recombinación de estos excitones antes de proceder a la separación de carga (recombinación geminal), también continúa siendo un reto reducir la recombinación de electrones y huecos ya separados antes de que se puedan extraer del dispositivo (recombinación no geminal). El inconveniente es que una capa delgada de unos 20 nm resulta insuficiente para una absorción óptica efectiva. Se trata de encontrar un equilibrio que permita resolver ambos problemas a la vez de forma óptima.

Para resolver este problema, se introdujo el concepto de heterounión dispersa (BHJ), el cual se basa en una mezcla de materiales tipo-n y tipo-p formando dos redes de percolación, lo que incrementa el área de la intercara entre las fases donador y aceptor, como se muestra en la figura 1. De esta forma se provoca la disociación de un mayor número de excitones y una mayor generación de portadores de carga. La escala espacial de distancia entre las intercara es del mismo orden de magnitud que la longitud de difusión del excitón fotogenerado.

Desde entonces la heterounión dispersa (BHJ) es la estructura estándar en OPV.



**Figura 1:** a) Esquema dispositivo bicapa  
b) Esquema dispositivo de heterounión dispersa

Aunque el concepto de heterounión dispersa proporciona una solución para la disociación del excitón, los investigadores descubrieron que la morfología (separación de fase entre donor-aceptor), también jugaba un papel crítico para conseguir un transporte de carga adecuado para la recolección de electrones y huecos.<sup>3</sup>

Durante la última década, se han conseguido grandes progresos en el conocimiento de los mecanismos de funcionamiento de las OSCs. Se ha estudiado el diseño y síntesis de nuevos materiales, control de la morfología, desarrollo de nuevas arquitecturas e intercara y mejora de la estabilidad de los dispositivos. Como resultado, se han obtenido altas eficiencias de un 9% en dispositivos convencionales y un 11% en tándem, con una estabilidad aceptable. Heliatek Co. en Alemania ha certificado recientemente un PCE del 12% con un dispositivo tándem de 3 células basado en pequeñas moléculas procesadas en vacío (figura 2).

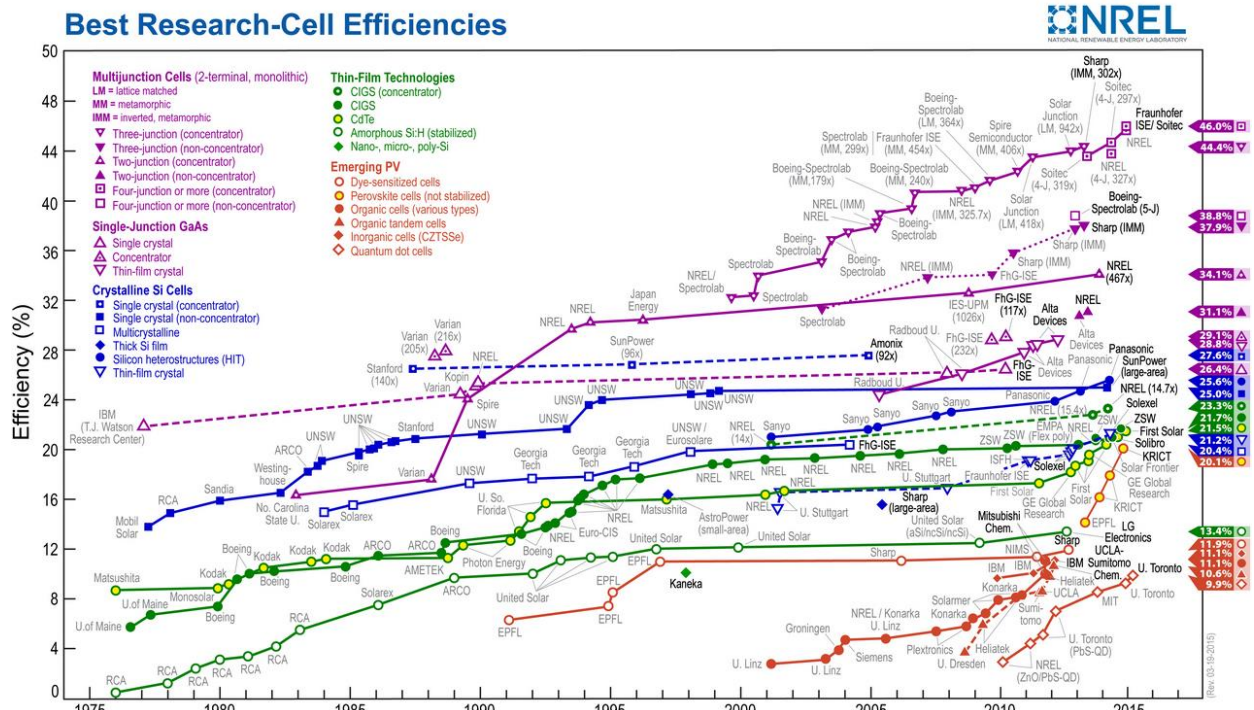


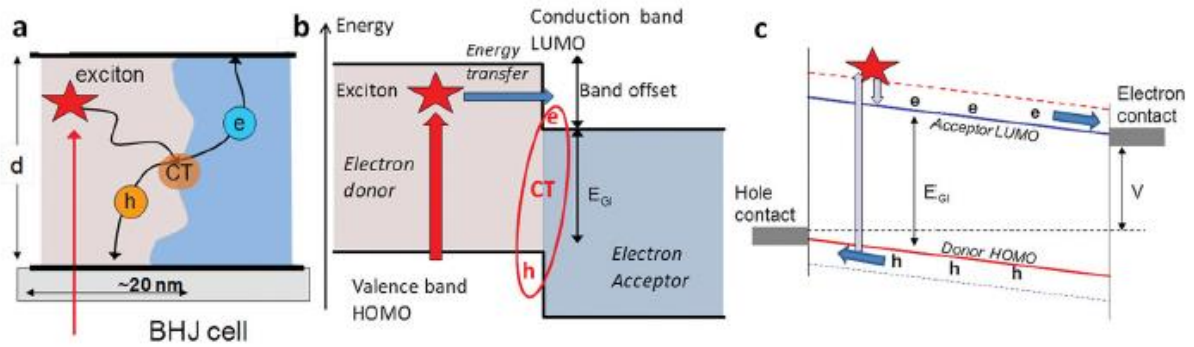
Figura 2: Eficiencias certificadas de las distintas tecnologías fotovoltaicas actuales.

Fuente NREL [www.nrel.gov/](http://www.nrel.gov/)

## 4. PRINCIPIO DE OPERACIÓN Y PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS EN OSCs

El proceso de conversión de la energía solar en electricidad en células solares orgánicas está determinado por los siguientes pasos:

La absorción de luz por la capa activa genera una transición electrónica entre estados HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) del material donador, generando un sistema de pares electrón-hueco (excitones) localizados en la estructura del compuesto. Posteriormente, los excitones generados se difunden hasta la interfase con el material aceptor donde se disocian generando portadores de carga libres que se mueven de manera independiente a través de cada material hasta llegar a los contactos eléctricos, como se muestra esquemáticamente en la figura 3. Para alcanzar la separación de carga es necesario un campo eléctrico, que es proporcionado por la diferencia en la función de trabajo de los electrodos.<sup>6</sup>



**Figura 3.** a) Estado de transferencia de carga .Separación excitones generados en electrones y huecos<sup>2</sup>  
b) Diagrama de la diferencia de energías entre los materiales donor y aceptor<sup>2</sup>  
c) Flujo de corriente<sup>2</sup>

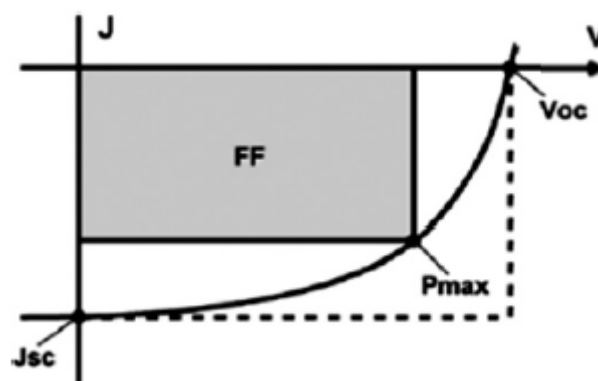
Uno de los parámetros fundamentales que caracteriza a los dispositivos fotovoltaicos es el PCE (o eficiencia de conversión de potencia), que obedece a la siguiente fórmula:

$$PCE = V_{OC} \times J_{SC} \times FF/P_{in}$$

Donde  $P_{in}$  es la potencia incidente;  $V_{oc}$  es el voltaje a circuito abierto que está relacionado con la diferencia de energía entre el nivel LUMO del aceptor y el HOMO del donor y con las funciones de trabajo de los electrodos y  $J_{sc}$  es la densidad de corriente de cortocircuito, que es igual a la integral del producto entre la responsividad de la célula (corriente que circula por la misma en función de la potencia óptica incidente) y el espectro de la irradiación solar incidente.<sup>3</sup>

El factor de llenado es el ratio entre la máxima potencia alcanzable y el producto de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . Este parámetro está afectado por muchos factores, incluyendo la movilidad del transporte de carga, la recombinación en las intercaras, las resistencias serie y paralelo, la morfología de las capas y la miscibilidad entre el donor y aceptor.<sup>3</sup>

En la figura 4 se muestra la curva I-V característica de las células solares:



**Figura 4:** Curva I-V de una célula solar <sup>7</sup>



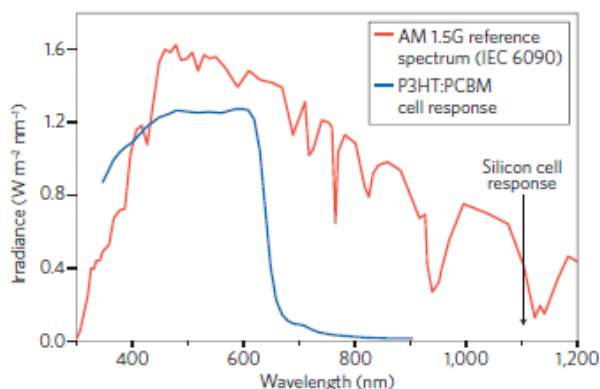
## 5. MATERIALES

Dentro del campo de las células solares orgánicas, uno de los aspectos en los que se ha centrado mucho la investigación es el desarrollo de nuevos materiales orgánicos semiconductores. La innovación en los materiales es una de las mejores estrategias para mejorar el funcionamiento de OSCs. El propósito clave para el diseño de polímeros, incluye ingeniería de la banda de energía prohibida (band gap) y de los niveles de energía (para conseguir altos valores de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ ), mejorar la planaridad para conseguir alta movilidad de carga, y materiales procesables y estables.<sup>3</sup>

A continuación, se describen algunos de los materiales más representativos:

### 5.1 Materiales donores de electrones

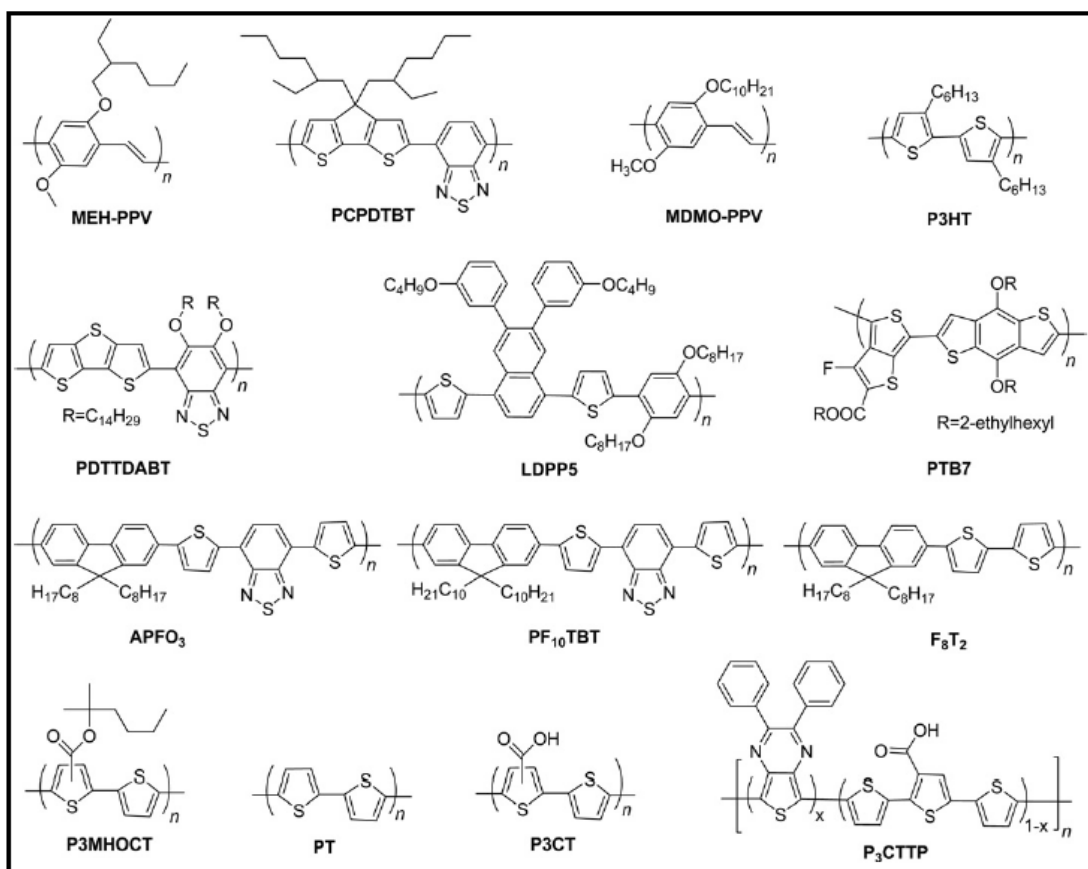
El poli-3-hexiltiofeno (P3HT) es el material polimérico donador por excelencia, debido a ventajas tales como su facilidad de síntesis, alta movilidad de los portadores de carga, buena procesabilidad, etc.<sup>2</sup> Sin embargo, su aplicación en las OSCs está limitada por su banda de energía prohibida relativamente ancha (2 eV) y por consiguiente, por su falta de absorción en un perfil más amplio del espectro solar (como se muestra en la figura 5).



**Figura 5:** Absorción de una célula con heterounión dispersa P3HT:PCBM<sup>3</sup>

Además, su nivel HOMO relativamente alto determina un valor máximo de  $V_{oc}$  para la célula de 0,6-0,65 eV, lo cual se traduce en una inestabilidad de los dispositivos en condiciones ambientales. Para captar energía solar en un rango del espectro solar mayor, es deseable el uso de polímeros conjugados de mayor absorción mediante el estrechamiento de su banda de energía prohibida. En los últimos años, se han desarrollado una gran variedad de polímeros de baja banda de energía prohibida (sobre todo en el rango de 1,4-1,9 eV), para mejorar la coincidencia con el espectro solar.<sup>7</sup>

La estructura química de algunos materiales donores de alta eficiencia se recoge en la figura 6:



**Figura 6:** Estructuras químicas de polímeros donores de electrones <sup>7</sup>

Como se puede observar en la figura 6, la estrategia de diseño de polímeros conjugados de baja banda de energía prohibida, se basa en alternar una unidad donora y otra aceptora de electrones en la misma cadena principal del polímero. Con esta alternancia, la banda prohibida de los polímeros puede reducirse de forma efectiva. La magnitud de la banda prohibida y la alineación de los niveles HOMO y LUMO son las características más importantes para determinar las propiedades ópticas y eléctricas que pueden proporcionar los polímeros conjugados.<sup>7</sup>

La manera más directa de reducir la banda de energía prohibida es subiendo el nivel HOMO o bajando el LUMO o acercando los dos niveles simultáneamente. Sin embargo, la manipulación del nivel de energía de los materiales donores no es la única consideración que se debe tener en cuenta. El nivel de energía del material aceptor también debe ser ajustado para conseguir una mayor eficiencia. Y hacerlo de manera que se permita la transferencia de carga en las correspondientes intercaras y hacia los electrodos finales, tanto el ánodo como el cátodo, teniendo en cuenta la función de trabajo de los materiales empleados en ellos (ITO, Al, Ag, etc...)

Veamos algunas de las consideraciones a tener en cuenta:

El  $V_{oc}$  está determinado (entre otros factores) por la diferencia de energía entre el HOMO del donador de electrones y el LUMO del aceptor. Por tanto, bajar el nivel de energía HOMO del donador de electrones provoca un aumento del  $V_{oc}$ . Mientras subir el nivel HOMO resulta en una inevitable pérdida del  $V_{oc}$ . Por otro lado, el nivel de energía LUMO de los materiales donores tiene que ser al menos de 0,3 eV mayor que el nivel de los derivados del fullereno para garantizar la separación y transferencia de carga.<sup>7</sup>

En este caso, estrechar la banda de energía prohibida bajando el nivel LUMO hará que disminuya  $J_{sc}$ , lo cual está relacionado con la transferencia de carga y la absorción de luz en el rango visible. Por tanto hay un reto para obtener un alto  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  simultáneamente.

Las unidades donoras generalmente usadas en los polímeros de estrecha banda de energía prohibida son fluoreno, carbazol, tiofeno y sus derivados, mientras las unidadesceptoras usadas son 2,1,3-benzotidiazol y otras unidades de retirada de electrones.<sup>7</sup>

Para mejorar la eficiencia de las células poliméricas de heterounión dispersa, se deben tener en cuenta numerosos aspectos como: estructura de materiales, longitud de onda de absorción, banda de energía prohibida, movilidad de los portadores de carga y separación de fase entre donores y aceptores de electrones.<sup>7</sup>

## 5.2. Materiales aceptores de electrones

Los materiales semiconductores usados como aceptores de electrones, juegan un papel de igual trascendencia al de los materiales donores en las células solares. Estos materiales se pueden clasificar en derivados o no derivados del fullereno.

Los aceptores del tipo fullereno han predominado desde el comienzo las OSCs debido a sus propiedades únicas en cuanto a nivel de energía, separación de fase, difusión de excitones y transporte de carga.<sup>5</sup> Sin embargo, estos materiales poseen algunos aspectos perjudiciales para la comercialización a gran escala, como su baja absorción en el visible y el alto coste de estos materiales.

La limitación de la versatilidad estructural de los fullerenos, también restringe la proyección de mejores mezclas donor-aceptor. En este contexto, aceptores no derivados del fullereno con características de absorción alterables y menores costes de producción han atraído gran atención en la última década.<sup>5</sup>

Pero hasta ahora, a pesar de la gran cantidad de materiales probados como aceptores de electrones (polímeros conjugados, nanotubos de carbono, perilenos y nanopartículas de semiconductores inorgánicos), PC<sub>60</sub>BM y PC<sub>70</sub>BM siguen siendo la mejor elección para la mayoría de polímeros de alta eficiencia.<sup>8</sup>

En la figura 7 se representa la estructura química de algunos materiales aceptores típicos:<sup>7</sup>

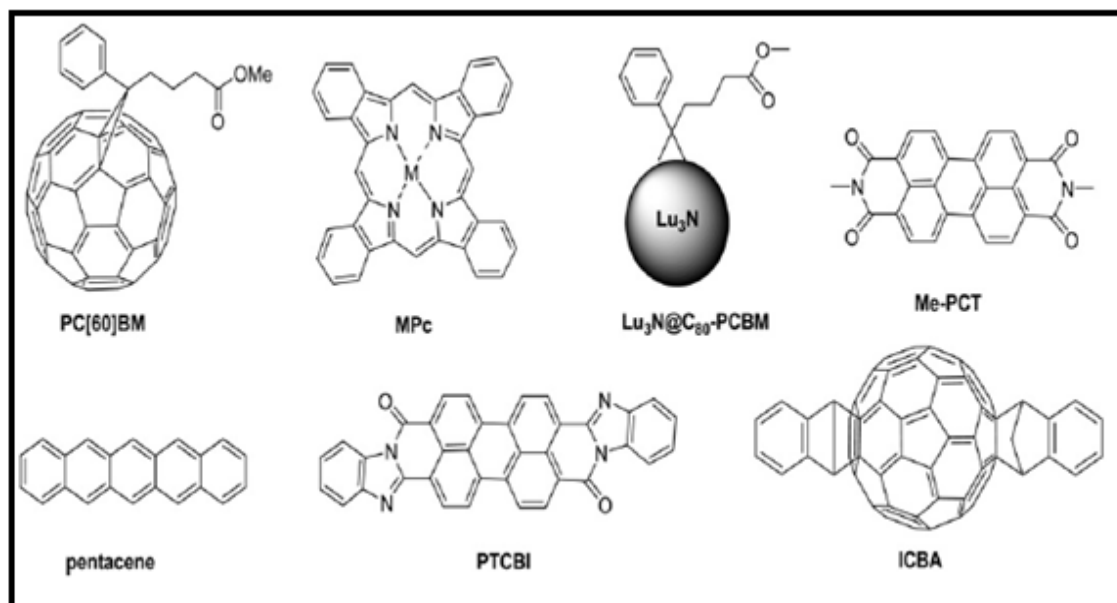


Figura 7: Estructuras químicas de aceptores de electrones<sup>7</sup>

## 6. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN EN OSCs

Para optimizar la vida útil de los dispositivos, es necesario entender los mecanismos de degradación que tienen lugar durante su funcionamiento. Esta tarea no es trivial, ya que tienen lugar simultáneamente un amplio rango de mecanismos de elevada complejidad.

Algunos de los mecanismos de degradación son: difusión de oxígeno molecular y agua en el interior del dispositivo, degradación de las intercaras, degradación de los materiales de la capa fotoactiva, reacción del electrodo con los materiales orgánicos, cambios en la morfología.<sup>9</sup> Uno de los mecanismos que más contribuye al mal funcionamiento de los dispositivos es la degradación de la capa fotoactiva. La estabilidad de esta capa se divide en dos aspectos: estabilidad térmica y estabilidad al ambiente.<sup>5</sup>

Por un lado, la estabilidad al ambiente depende de la reacción del material de la capa fotoactiva con el agua y el oxígeno del aire y con los radicales fotoinducidos. Cabe mencionar, que esta degradación también afecta a los electrodos y a las capas inyectoras de huecos y electrones.

Una manera de prevenir la penetración de oxígeno y humedad y prolongar la estabilidad de los dispositivos es la fabricación de los dispositivos en atmósfera inerte y su posterior encapsulación. Sin embargo, esto trae consigo problemas de fabricación a nivel industrial y aumento de los costes.<sup>5</sup>

Por otro lado, la estabilidad térmica está relacionada con la inestabilidad termodinámica de la estructura de heterounión dispersa donador-aceptor. Tras continuo calentamiento térmico, los materiales donores y aceptores pueden formar dominios de más de 20 nm, lo que es perjudicial para la separación de los excitones en electrones y huecos dado su corta longitud de difusión.

Para mejorar la estabilidad térmica de la heterounión dispersa se usan métodos como el uso de agentes compatibilizadores y de enlaces cruzados (cross-linking).<sup>5</sup>

También cabe destacar, que la menor conductividad del fullereno tras la absorción de oxígeno hace empeorar el rendimiento global de los dispositivos.<sup>5</sup>

Otro parámetro crítico influyente en el funcionamiento de las OSCs es la elección de electrodos estables al aire. La configuración convencional estándar de las células solares orgánicas consiste en un óxido metálico transparente conductor (ITO), cubierto con una capa transportadora de huecos (normalmente PEDOT:PSS), seguido de la capa activa (formada por la heterounión dispersa de materiales donador y aceptor), y como parte superior del dispositivo un electrodo metálico de baja función de trabajo que actúa como electrodo colector de electrones.<sup>10</sup>

Sin embargo, esta configuración tiene algunos factores limitantes para la estabilidad de los dispositivos, ya que los metales con baja función de trabajo utilizados como cátodo (como Li, Ca, Al) son sensibles al aire y se oxidan fácilmente, incrementando así la resistencia en la interfase entre la capa activa y el electrodo, provocando la degradación del dispositivo. Por otro lado, este tipo de metales permiten la difusión de oxígeno en la capa activa provocando también un detrimento del funcionamiento.<sup>10</sup>

Otro factor perjudicial para la degradación de las células, es la inestabilidad de la interfase entre el ITO y PEDOT:PSS, debido a la fuerte naturaleza ácida del PEDOT.<sup>10</sup>

Una manera de solucionar simultáneamente los problemas de estabilidad derivados del uso de metales de baja función de trabajo como electrodo superior y los relativos a la interfase entre el ITO y PEDOT:PSS, es la adopción de la configuración invertida.<sup>10</sup>

Por tanto, las estrategias para mejorar la estabilidad de las OSCs son las siguientes<sup>5</sup>:

- a) Evitar los procesos de degradación debido a la exposición a la humedad y al oxígeno atmosféricos
- b) Desarrollar materiales orgánicos semiconductores con mejor fotoestabilidad
- c) Establecer una morfología óptima de la mezcla en la heterounión dispersa
- d) Uso de electrodos metálicos más estables (empleo arquitectura invertida)
- e) Minimizar la degradación de las capas interfaciales.

## 7. OSCs DE HETEROUNIÓN DISPERSA EN ARQUITECTURA INVERTIDA

Los problemas de estabilidad y vida útil de las células solares relativos a la configuración convencional comentados anteriormente, han desencadenado el creciente interés por el uso de nuevas arquitecturas.

La arquitectura invertida, donde la recolección de carga de los electrodos es la opuesta a la configuración convencional, permite el uso de metales de alta función de trabajo como electrodo superior y la eliminación de la interfase entre el ITO y PEDOT:PSS. Los metales de alta función de trabajo como Au y Ag son menos sensibles al aire, y proporcionan una estabilidad prolongada de la interfase entre la capa activa y el electrodo metálico. Además, ofrecen la posibilidad del uso de técnicas de procesado que no requieren vacío disminuyendo los costes de producción y acercándose así al objetivo de manufactura tipo roll-to-roll.<sup>10</sup> Por otro lado, se ha demostrado que la recolección de carga es mayor en la geometría invertida, debido a que la separación de fase desfavorece el transporte de carga en la geometría convencional.

La arquitectura invertida tiene por tanto la capacidad de combinar todos los requerimientos ideales asociados a las OSCs: flexibilidad, estabilidad, eficiencia y procesado en disolución en un sólo sistema. Sin embargo, aún es necesario un mayor estudio de todos los factores involucrados en los procesos de generación de fotocorriente para conseguir que estos dispositivos funcionen de forma ideal.<sup>11 12 13</sup>

Para ello vamos a estudiar los tipos de células invertidas y la influencia de ciertos factores en su funcionamiento.

### 7.1. Tipos de OSCs invertidas

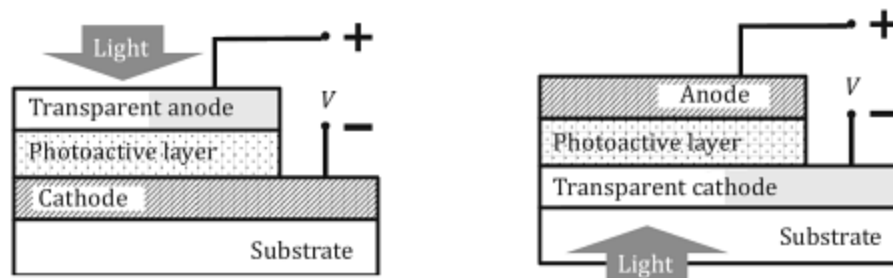
Dentro de la arquitectura invertida se pueden diferenciar 2 subcategorías, dependiendo cual sea la dirección de entrada de la luz en la célula solar.<sup>14</sup> Se puede distinguir entre células solares iluminadas por la parte superior o inferior del dispositivo, como se muestra en la figura 8.<sup>14</sup>

Las células solares en arquitectura invertida iluminadas por la parte superior utilizan un electrodo inferior reflectante y un electrodo superior semitransparente, mientras las iluminadas por la parte inferior utilizan un electrodo superior reflectante de alta función de trabajo como colector de huecos y un electrodo inferior conductor semitransparente que recoge los electrones.<sup>14</sup>

Los dos tipos de arquitecturas se han probado con éxito, pero la mayor parte de la investigación se ha centrado en las células solares invertidas iluminadas por la parte inferior, debido a la dificultad de encontrar un material conductor y transparente adecuado para ser usado como electrodo superior en el caso de las iluminadas por la parte superior.<sup>14</sup>

En el presente proyecto realizaremos la fabricación de células solares invertidas iluminadas por la parte inferior.

En la figura 8 se han representado las dos tipologías de OSCs:

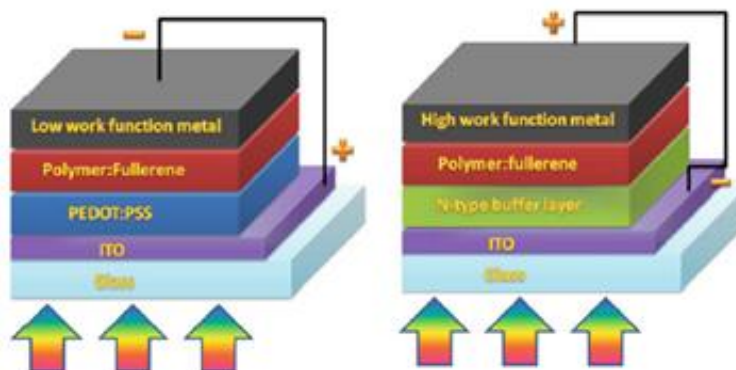


**Figura 8:** Esquema de células invertidas con distinto sentido de incidencia de la luz<sup>15</sup>

## 7.2. Recolección de carga

El proceso de conversión de la energía de los fotones incidentes en electricidad en los dispositivos de arquitectura invertida es el mismo que en las OSCs convencionales. La única diferencia entre estas dos estructuras es el proceso de recolección de carga.

Normalmente, la estructura convencional de una célula solar orgánica polimérica consiste en ITO/PEDOT:PSS/mezcla polímero-fullereno/metal de baja función de trabajo (descrito desde la parte inferior a superior); mientras la estructura invertida está compuesta de ITO/material tipo-n/mezcla polímero-fullereno/metal de alta función de trabajo, como se muestra en la figura 9.<sup>10</sup>



**Figura 9:** a) Esquema dispositivo en configuración convencional<sup>10</sup>

b) Esquema dispositivo en configuración invertida<sup>10</sup>

En principio, el ITO es capaz de recoger tanto electrones como huecos debido a que su función de trabajo (entre -4.5 y -4,9 eV) está entre los valores HOMO y LUMO de la mayoría de los materiales orgánicos. En la estructura convencional, el ITO es modificado con PEDOT:PSS (material tipo-p), el cual tiene una alta función de trabajo que bloquea los electrones y actúa como capa transportadora de huecos, los cuales son posteriormente recogidos en el ánodo de ITO. Por otro lado, si el ITO es modificado por un material tipo-n con baja función de trabajo, los huecos son bloqueados y los electrones se recogerán por el electrodo de ITO.

En la figura 10 se han representado algunos esquemas típicos de OSCs invertidas descritos en la bibliografía:

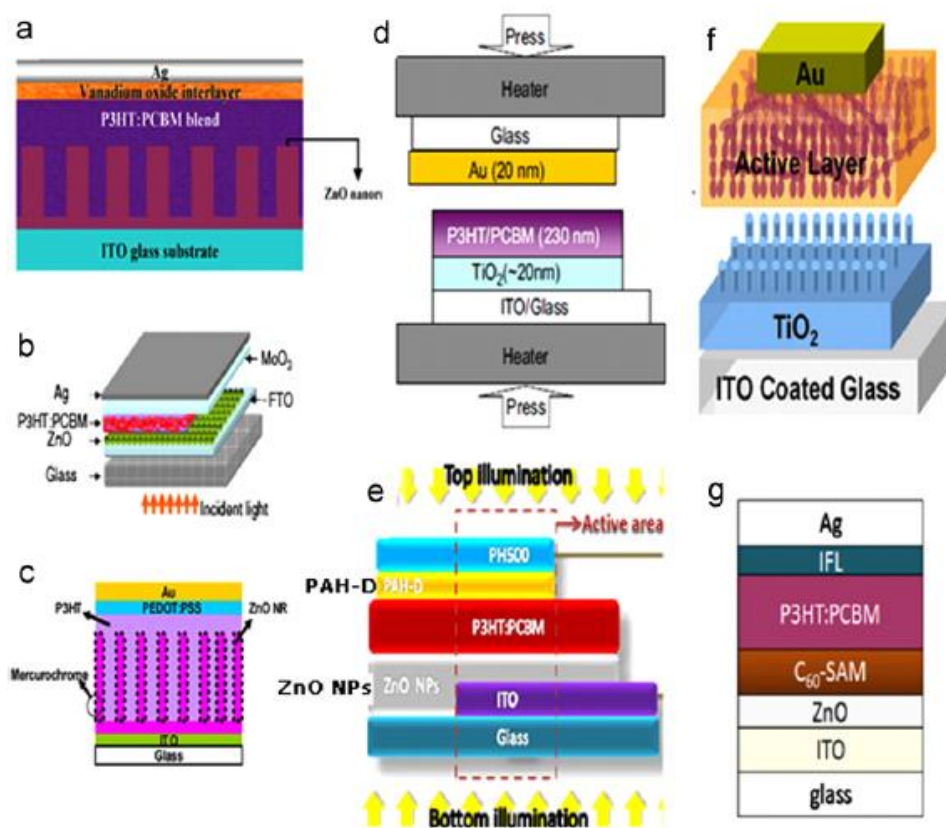


Figura 10: Resumen de esquemas de OSCs invertidas<sup>7</sup>

En la tabla 1, podemos observar también diferentes configuraciones de OSCs invertidas y la eficiencia de cada una de ellas:

| Cell ID | Structure            |                                       |                                   | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (V) | FF. (%) | PCE (%) | Year |
|---------|----------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|---------|---------|------|
|         | Anode layers         | Active layers                         | Cathode layers                    |                                |              |         |         |      |
| 1       | FTO/ZnO              | P3HT:PCBM                             | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 8.858                          | 0.616        | 57      | 3.09    | 2008 |
| 2       | ITO/ZnO              | P3CT:ZnO                              | PEDOT:PSS/Ag                      | 0.91                           | 0.49         | 29.6    | 0.13    | 2008 |
| 3       | ITO/ZnO              | P3CTP:ZnO                             | PEDOT:PSS/Ag                      | 0.28                           | 0.25         | 31.1    | 0.02    | 2008 |
| 4       | ITO/ZnO              | P3CT:ZnO                              | PEDOT:PSS/Ag                      | 0.15                           | 0.54         | 25.8    | 0.02    | 2008 |
| 5       | ITO/ZnO              | P3CTP:ZnO (tandem)                    | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ag | 10.75                          | 0.55         | 60.2    | 3.56    | 2009 |
| 6       | ITO/ZnO (NR)         | P3HT                                  | PEDOT:PSS/Ag                      | 2.45                           | 0.46         | 46      | 0.52    | 2009 |
| 7       | ITO/ZnO              | P3HT:PCBM                             | Ag                                | 11.7                           | 0.53         | 58      | 3.58    | 2009 |
| 8       | ITO/TiO <sub>2</sub> | P3HT:PCBM                             | ITO (top)                         | 7.8                            | 0.51         | 54      | 2.1     | 2009 |
| 9       | ITO/ZnO/PCBM         | P3HT:PCBM                             | Ag                                | 11.67                          | 0.55         | 50      | 3.2     | 2010 |
| 10      | ITO/Ca               | P3HT:PCBM                             | MoO <sub>3</sub> /Ag              | -                              | -            | -       | 3.86    | 2010 |
| 11      | ITO/ZnO              | PDTTDABT:PCBM                         | PEDOT:PSS/Ag                      | 5.8                            | 0.56         | 37      | 1.2     | 2011 |
| 12      | ITO/ZnO              | P3HT:PCBM                             | PEDOT:PSS/Ag                      | 3.6                            | 0.82         | 32      | 0.94    | 2011 |
| 13      | ITO/TiOx             | PDTTDABT:PCBM (tandem)                | PEDOT:PSS/Au                      | 7.84                           | 0.76         | 63      | 3.81    | 2010 |
| 14      | ITO/ZnO              | P3HT:PCBM                             | Graphene oxide/Ag                 | 8.7                            | 0.64         | 64.5    | 3.61    | 2010 |
| 15      | ITO/ZnO              | P3HT:PCBM                             | PEDOT:PSS/Ag                      | 8.4                            | 0.54         | 39      | 1.79    | 2010 |
| 16      | ITO/ZnO              | PT:PCBM-analog                        | PEDOT:PSS/Ag                      | 4.46                           | 0.49         | 32      | 0.7     | 2011 |
| 17      | ITO/ZnO              | P3HT:PCBM                             | PEDOT:PSS/Ag                      | 11.17                          | 0.62         | 54.3    | 3.78    | 2008 |
| 18      | ITO/WPF-6-oxy-F      | P3HT:PCBM                             | PEDOT:PSS/Ag                      | 8.37                           | 0.6          | 44      | 2.23    | 2010 |
| 19      | ITO/ZnO/C-PCBSD      | P3HT:PCBM                             | PEDOT:PSS/Ag                      | 12.8                           | 0.6          | 58      | 4.4     | 2010 |
| 20      | ITO-PET/ZnO          | P3HT:PC <sub>71</sub> BM (large area) | PEDOT:PSS/Ag                      | 22.08 mA                       | 8.61         | 51.4    | 2.75    | 2010 |
| 21      | ITO-PET/ZnO          | P3MHOCT:PCBM (large area)             | PEDOT:PSS/Ag                      | 11.99 mA                       | 4.55         | 29.7    | 0.17    | 2010 |
| 22      | ITO-PET/ZnO          | P3CT:PCBM (large area)                | PEDOT:PSS/Ag                      | 6.971 mA                       | 1.97         | 32.3    | 0.05    | 2010 |
| 23      | ITO-PET/ZnO          | PT:PCBM (large area)                  | PEDOT:PSS/Ag                      | 10 mA                          | 5.6          | 34.6    | 0.20    | 2010 |

Tabla 1: Parámetros clave de OSCs invertidas con diferentes capas intermedias<sup>7</sup>



## 7.3. Ingeniería de intercaras

La ingeniería de intercaras se ha convertido en una poderosa estrategia para mejorar tanto la estabilidad como la eficiencia de OSCs invertidas. Un requerimiento para el buen funcionamiento de los dispositivos es conseguir un contacto óhmico en la intercara entre los electrodos y la capa activa. Una intercara ideal requiere una mínima resistencia y alta selectividad para prevenir que los portadores lleguen al electrodo opuesto. Por tanto, las propiedades de las intercaras entre la capa activa y ambos electrodos son esenciales para el proceso de recolección y transporte de carga, ya que determinan en parte la estabilidad y eficiencia de la célula.<sup>5</sup>

### 7.3.1. Ingeniería de capas de protección del cátodo en OSCs invertidas

En OSCs invertidas, las capas de protección de cátodo son de gran importancia. Una capa de protección del cátodo ideal requiere: alta transparencia y transmitancia, alta movilidad de portadores para el buen transporte de carga, niveles de energía adecuados que encajen con el LUMO del aceptor para la buena extracción de carga y una buena compatibilidad con el cátodo y la capa activa para reducir los defectos en la interfase.<sup>5</sup>

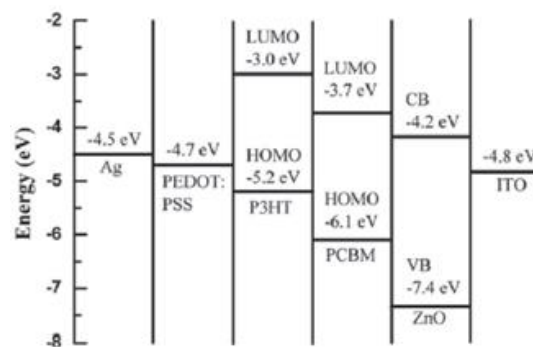
Hasta ahora, los materiales utilizados para esta función son: metales de baja función de trabajo, óxidos metálicos inorgánicos, polielectrolitos orgánicos y pequeñas moléculas. En la tabla 2 se muestran algunas OSCs invertidas representativas<sup>5</sup>:

| Cathode configuration                   | Active layer                   | Anode configuration               | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> ) | FF (%) | PCE (%) |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------|--------|---------|
| ITO/Ca                                  | P3HT:PC <sub>61</sub> BM       | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.65         | 8.28                           | 65.9   | 3.55    |
| ITO/Mg                                  | P3HT: PC <sub>61</sub> BM      | MoO <sub>3</sub> /Au              | 0.64         | 8.54                           | 64     | 3.47    |
| AZO/Al                                  | P3HT:ICBA                      | MoO <sub>3</sub> /Al              | 0.80         | 11.18                          | 61     | 5.52    |
| ITO/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>     | P3HT:PC <sub>61</sub> BM       | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al | 0.59         | 11.13                          | 64.0   | 4.19    |
| ITO/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>      | P3HT:PC <sub>61</sub> BM       | MoO <sub>3</sub> /Al              | 0.62         | 9.28                           | 61     | 3.50    |
| ITO/ZnO                                 | PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM     | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.88         | 10.41                          | 68.8   | 6.33    |
| ITO/ZnO                                 | PIFTBT8:PC <sub>71</sub> BM    | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 1.04         | 9.74                           | 50.1   | 5.05    |
| ITO/ZnO NPs                             | PDTG-TPD:PC <sub>71</sub> BM   | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.86         | 14.1                           | 67.3   | 8.1     |
| ITO/MoO <sub>3</sub> -Al                | PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM     | MoO <sub>3</sub> /Al              | 0.88         | 10.88                          | 70.7   | 6.77    |
| ITO/Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O | PTB7:PC <sub>71</sub> BM       | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.74         | 16.78                          | 66.99  | 8.31    |
| ITO/TiO <sub>x</sub>                    | PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM     | MoO <sub>3</sub> /Al              | 0.85         | 10.8                           | 60     | 5.50    |
| ITO/TiO <sub>x</sub>                    | C60/cyanine dye                | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.88         | 6.2                            | 67.8   | 3.7     |
| ITO/TiO <sub>2</sub>                    | PBDTTT-C-T:PC <sub>71</sub> BM | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.78         | 15.02                          | 62.8   | 7.31    |
| ITO/TiO <sub>2</sub> -Au NPs            | PBDTTT-C-T:PC <sub>71</sub> BM | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.79         | 16.21                          | 64.3   | 8.20    |
| ITO/PFN                                 | PTB7:PC <sub>71</sub> BM       | MoO <sub>3</sub> /Al              | 0.75         | 17.46                          | 69.99  | 9.21    |
| ITO/ZnO/PEI                             | PTB7:PC <sub>71</sub> BM       | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.73         | 17.27                          | 70.1   | 8.88    |
| ITO/ZnO-PVP                             | PDTG-TPD:PC <sub>71</sub> BM   | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.87         | 12.99                          | 65.7   | 7.4     |
| ITO/F <sub>16</sub> CuPc-ZnO            | PTB7:PC <sub>71</sub> BM       | MoO <sub>3</sub> /Al              | 0.74         | 15.83                          | 73.85  | 8.57    |
| ITO/ZnO-C60                             | PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM    | MoO <sub>3</sub> /Ag              | 0.80         | 15.73                          | 74.3   | 9.35    |

**Tabla 2:** Parámetros clave de OSCs invertidas con diferentes capas de protección cátodo<sup>5</sup>

Los óxidos de metales de transición son uno de los materiales más atractivos usados como capa de protección del cátodo para OSCs invertidas debido a: su resistencia estructural ante el oxígeno y la humedad, su buena procesabilidad en disolución, su alta transparencia óptica y su excelente capacidad para extraer/transportar portadores de carga.<sup>5</sup> Algunos de los óxidos metálicos semiconductores más utilizados son: compuestos binarios como ZnO, TiO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ternarios como ZnO dopado con Al, Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, etc.

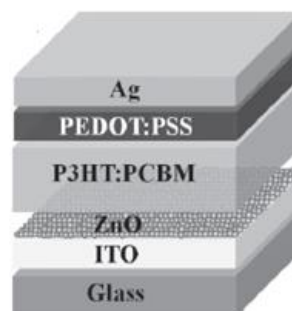
En el presente proyecto se utilizará ZnO como capa transportadora de electrones y bloqueadora de huecos para la fabricación de células solares invertidas. Debido a que el ZnO es un semiconductor con amplia banda de energía prohibida (-3.3 eV), este compuesto es uno de los mejores óxidos metálicos tipo n para células invertidas.<sup>5</sup> La función de trabajo baja del ZnO encaja bien con el nivel de energía del ITO, y con el nivel LUMO de los derivados del fullereno (PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM, o ICBA), asentando así su universalidad en OSCs.<sup>5</sup> En la figura 11 se muestran los niveles de energía del ZnO con algunos materiales típicos:



**Figura 11:** Niveles de energía de ITO, ZnO, PCBM, P3HT, PEDOT:PSS, Ag<sup>16</sup>

Además el ZnO posee ventajas tales como: buena transparencia en el rango del visible, su relativamente alta movilidad de electrones y su estabilidad medioambiental. En los dispositivos invertidos, la capa de ZnO puede mejorar la estabilidad operacional de las OSCs por la reducción de la fotodegradación inducida por la luz UV en los materiales orgánicos.<sup>16</sup>

Dado que el funcionamiento de las OSCs en estructura invertida es sensible a las propiedades eléctricas de la interfase entre la capa de protección y la capa activa, es crucial investigar la influencia de las condiciones de deposición de la capa de protección de ZnO<sup>17</sup>. Para ello se investigarán dispositivos invertidos con la estructura ITO/ZnO/ P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag como el que se muestra en la figura 12:



**Figura 12:** Esquema de un dispositivo con ZnO como capa de protección<sup>16</sup>

En las tablas 3 y 4 se muestra la influencia de la concentración y el grosor de la capa de ZnO en la eficiencia de las células:

| Device | ZnO RMS [nm] | ZnO Thickness [nm] | $V_{OC}$ [V] | $J_{SC}$ [ $\text{mA cm}^{-2}$ ] | FF   | PCE [%] | $R_S$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] | $R_{SH}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] |
|--------|--------------|--------------------|--------------|----------------------------------|------|---------|---------------------------------|------------------------------------|
| A      | 4.25         | ~2                 | 0.59         | 8.76                             | 0.35 | 1.82    | 47.9                            | 375.3                              |
| B      | 3.71         | ~4                 | 0.60         | 9.17                             | 0.52 | 2.90    | 20.6                            | 785.7                              |
| C      | 2.86         | ~7                 | 0.61         | 9.59                             | 0.56 | 3.30    | 10.7                            | 1007.7                             |
| D      | 3.49         | ~20                | 0.61         | 9.48                             | 0.51 | 2.99    | 11.7                            | 763.5                              |
| E      | 4.00         | ~35                | 0.61         | 9.42                             | 0.51 | 2.94    | 18.6                            | 700.1                              |
| F      | 4.02         | ~55                | 0.61         | 9.15                             | 0.44 | 2.50    | 31.7                            | 551.6                              |

**Tabla 3:** Comparación funcionamiento en dispositivos invertidos con distinta concentración ZnO<sup>16</sup>

\*Capas depositadas por spin-coating 0,02 (A), 0,05 (B), 0,1 (C), 0,3 (D), 0,6 (E) y 1 M (F)

| Device | ZnO RMS [nm] | ZnO Thickness [nm] | $V_{OC}$ [V] | $J_{SC}$ [ $\text{mA cm}^{-2}$ ] | FF   | PCE [%] | $R_S$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] | $R_{SH}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] |
|--------|--------------|--------------------|--------------|----------------------------------|------|---------|---------------------------------|------------------------------------|
| G      | 2.68         | ~20                | 0.62         | 9.34                             | 0.54 | 3.10    | 11.6                            | 951.2                              |
| H      | 2.52         | ~30                | 0.62         | 9.10                             | 0.56 | 3.12    | 11.8                            | 1015.0                             |
| I      | 2.50         | ~50                | 0.61         | 9.38                             | 0.54 | 3.06    | 12.2                            | 1098.3                             |
| J      | 2.06         | ~65                | 0.61         | 9.27                             | 0.54 | 3.05    | 13.8                            | 1034.4                             |

**Tabla 4:** Comparación funcionamiento en dispositivos invertidos con varias capas de ZnO<sup>16</sup>

\*Capas depositadas por spin-coating 0,1M 3 veces (G), 5 veces (H), 7 veces(I), 10 veces (J)

Por otro lado, otros parámetros que afectan a la efectividad de la capa de ZnO son la velocidad de rotación de spin-coating, y la temperatura y tiempo de los procesos térmicos aplicados (como se muestra en las tablas 5 y 6).<sup>18 19 20</sup>

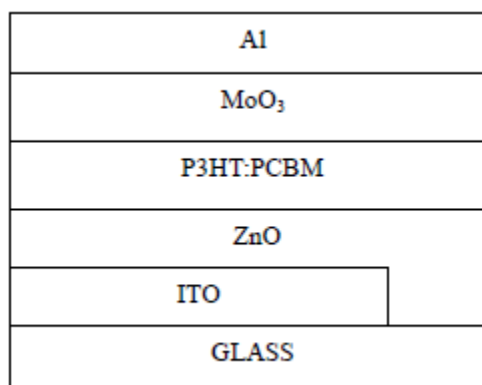
| Rotating speed of ZnO (rpm) | Annealing Condition | $V_{OC}$ (V) | $J_{SC}$ ( $\text{mA/cm}^2$ ) | FF (%) | PCE (%) |
|-----------------------------|---------------------|--------------|-------------------------------|--------|---------|
| 1000                        | 200°C, 1h           | 0.6          | 8.203                         | 54.69  | 2.692   |
| 1500                        | 200°C, 1h           | 0.60         | 7.567                         | 59.84  | 2.717   |
| 2000                        | 200°C, 1h           | 0.61         | 6.999                         | 59.04  | 2.501   |
| 2500                        | 200°C, 1h           | 0.60         | 7.343                         | 54.03  | 2.380   |
| 1000                        | 275°C, 5min         | 0.61         | 7.342                         | 61.42  | 2.751   |
| 1500                        | 275°C, 5min         | 0.62         | 9.152                         | 60.53  | 3.434   |
| 2000                        | 275°C, 5min         | 0.62         | 7.771                         | 62.03  | 2.964   |
| 2500                        | 275°C, 5min         | 0.63         | 7.450                         | 62.94  | 2.954   |

**Tabla 5:** Optimización de la velocidad de rotación de la capa de ZnO y de la temperatura del proceso térmico posterior aplicado<sup>18</sup>

| Annealing temperature (°C) | Time (min) | V <sub>oc</sub> (V) | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | PCE (%) | R <sub>s</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> ) | R <sub>sh</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> ) |
|----------------------------|------------|---------------------|---------------------------------------|--------|---------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 200                        | 20 (A)     | 0.59                | 8.490                                 | 57.95  | 2.693   | 3.989                               | 243.9                                |
| 200                        | 40 (B)     | 0.60                | 8.536                                 | 57.70  | 2.955   | 6.169                               | 1368.3                               |
| 200                        | 60 (C)     | 0.59                | 7.567                                 | 59.84  | 2.717   | 2.315                               | 264.3                                |
| 200                        | 80 (D)     | 0.60                | 7.252                                 | 36.99  | 1.610   | 36.53                               | 207.5                                |
| 275                        | 5 (E)      | 0.62                | 9.152                                 | 60.53  | 3.434   | 1.996                               | 1976                                 |
| 275                        | 10 (F)     | 0.62                | 7.857                                 | 58.93  | 2.871   | 6.163                               | 519.2                                |
| 275                        | 15 (G)     | 0.60                | 7.653                                 | 58.55  | 2.733   | 5.975                               | 460.9                                |
| 275                        | 20 (H)     | 0.61                | 7.318                                 | 58.29  | 2.602   | 4.906                               | 304.8                                |

**Tabla 6:** Optimización del tiempo del proceso térmico aplicado a la capa de ZnO<sup>18</sup>

\*Las eficiencias mostradas en las tablas anteriores fueron reportadas para dispositivos con la estructura que se representa en la figura 13:



**Figura 13:** Estructura dispositivo invertido con ZnO<sup>18</sup>

### 7.3.2. Ingeniería de capas de protección del ánodo en OSCs invertidas

En paralelo con las capas de protección del cátodo, las capas de protección del ánodo también afectan al funcionamiento de las OSCs invertidas. En esta configuración, la capa de protección se encuentra entre la capa activa orgánica y el ánodo de metal de alta función de trabajo y actúa como capa transportadora de huecos/bloqueadora de electrones, mejorando así la recolección de huecos. Estas capas también mejoran la alineación de los niveles de energía y previenen la difusión de iones metálicos del electrodo a la capa activa, contribuyendo a mejorar la eficiencia y la estabilidad.<sup>5</sup>

Se han desarrollado gran número de materiales orgánicos, inorgánicos e híbridos que actúan como capa de protección del ánodo. Los más destacados son: PEDOT:PSS, óxidos de metales de transición (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>x</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO<sub>x</sub>, etc), óxido de grafeno (GO) y otros híbridos. Se han descrito OSCs invertidas de alta eficiencia con el uso de estas capas<sup>5</sup>. Algunas de las más representativas se describen en la tabla 7:

| Anode configuration                                | Active layer                               | Cathode configuration | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ ) | FF (%) | PCE (%) |
|--|--|-----------------------|--------------|---------------------------------|--------|---------|
| PEDOT:PSS/Ag                                       | P3HT:ICBA                                  | ITO/ZnO               | 0.82         | 7.48                            | 65     | 4.4     |
| Au-PEDOT:PSS/Ag                                    | PTB7-F20:PC <sub>71</sub> BM               | ITO/ZnO               | 0.68         | 17.25                           | 67.2   | 7.93    |
| MoO <sub>3</sub> /Ag                               | PIFTBT8:PC <sub>71</sub> BM                | ITO/ZnO               | 1.04         | 9.74                            | 50.1   | 5.05    |
| MoO <sub>3</sub> /Ag                               | PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM                | ITO/ZnO-C60           | 0.80         | 15.73                           | 74.3   | 9.35    |
| sV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al/Ag <sup>a</sup> | P3HT:PC <sub>61</sub> BM                   | ITO/TiO <sub>x</sub>  | 0.52         | 9.5                             | 60     | 3.0     |
| WO <sub>3</sub> NPs/Ag                             | P3HT:PC <sub>61</sub> BM                   | ITO/AZO               | 0.54         | 8.5                             | 51.3   | 2.4     |
| GO/Ag  | PIDT-PhanQ:PC <sub>71</sub> BM             | ITO/ZnO NPs           | 0.86         | 10.9                            | 62     | 5.88    |
| GO-PEDOT:PSS/Ag                                    | PIDT-PhanQ:PC <sub>71</sub> BM             | ITO/ZnO NPs           | 0.86         | 11.6                            | 64     | 6.38    |
| GO-MoO <sub>3</sub> /Ag                            | PIDTT-DFBT-TT:PC <sub>71</sub> BM          | ITO/ZnO/PCBM-COOH     | 0.97         | 11.6                            | 64.5   | 7.29    |
| sVO <sub>x</sub> /Ag <sup>a</sup>                  | PTTh <sub>4</sub> FBT: PC <sub>71</sub> BM | ITO/ZnO               | 0.68         | 12.8                            | 52     | 4.5     |
| sGO/VO <sub>x</sub> /Ag <sup>a</sup>               | PTTh <sub>4</sub> FBT: PC <sub>71</sub> BM | ITO/ZnO               | 0.76         | 13.2                            | 67     | 6.7     |

<sup>a</sup> s represents solution processed

**Tabla 7:** Parámetros clave de OSCs invertidas con diferentes capas de protección ánodo<sup>5</sup>

El PEDOT:PSS posee varias ventajas muy atractivas para su uso como: conductividad ajustable, alta función de trabajo, buena transparencia y fácil procesado en disolución. Por ello, se usa con frecuencia como capa de protección del ánodo tanto en la configuración convencional como en la invertida.<sup>21 22 23</sup>

El reto del uso del PEDOT:PSS en la arquitectura invertida es establecer un procedimiento adecuado para la deposición en disolución del PEDOT:PSS en la parte superior de la capa activa como capa colectora de huecos. Como consecuencia de la naturaleza hidrofílica del PEDOT:PSS, resulta difícil la deposición en la capa orgánica hidrofóbica. Este problema se puede resolver añadiendo un cosolvente o humectante para mejorar la compatibilidad interfacial del PEDOT:PSS con la capa activa o mediante un pretratamiento de la superficie de la capa activa con N<sub>2</sub> plasma para incrementar las propiedades hidrofílicas.<sup>5</sup>

Debido a los problemas de estabilidad derivados del uso del PEDOT:PSS, en muchas ocasiones se sustituye este compuesto por óxidos metálicos de transición estables al aire. La posibilidad de ajuste de las propiedades químicas y electrónicas de estos óxidos metálicos también permiten el ajuste con los niveles de energía de una amplia variedad de materiales orgánicos, reduciendo por tanto la resistencia del contacto en las interfases y mejorando el funcionamiento.<sup>5</sup>

Con este tipo de compuestos usados para la extracción de carga y la modificación interfacial, se han demostrado OSCs invertidas de alta eficiencia. Se ha descubierto que el tipo de óxido de metal de transición que se utilice, así como el grosor de la capa de protección juegan un papel importante en el funcionamiento. Las OSCs invertidas que utilizan MoO<sub>3</sub> muestran PCEs mucho mejores que con WO<sub>3</sub>, NiO, Cu<sub>2</sub>O (sobre todo por la diferencias de energías en las interfases). Particularmente, todas las OSCs invertidas basadas en óxidos metálicos exhibían buena estabilidad. En la figura 14 se muestran las diferencias de estabilidad entre dispositivos convencionales e invertidos y con o sin capa de ZnO.<sup>5</sup>

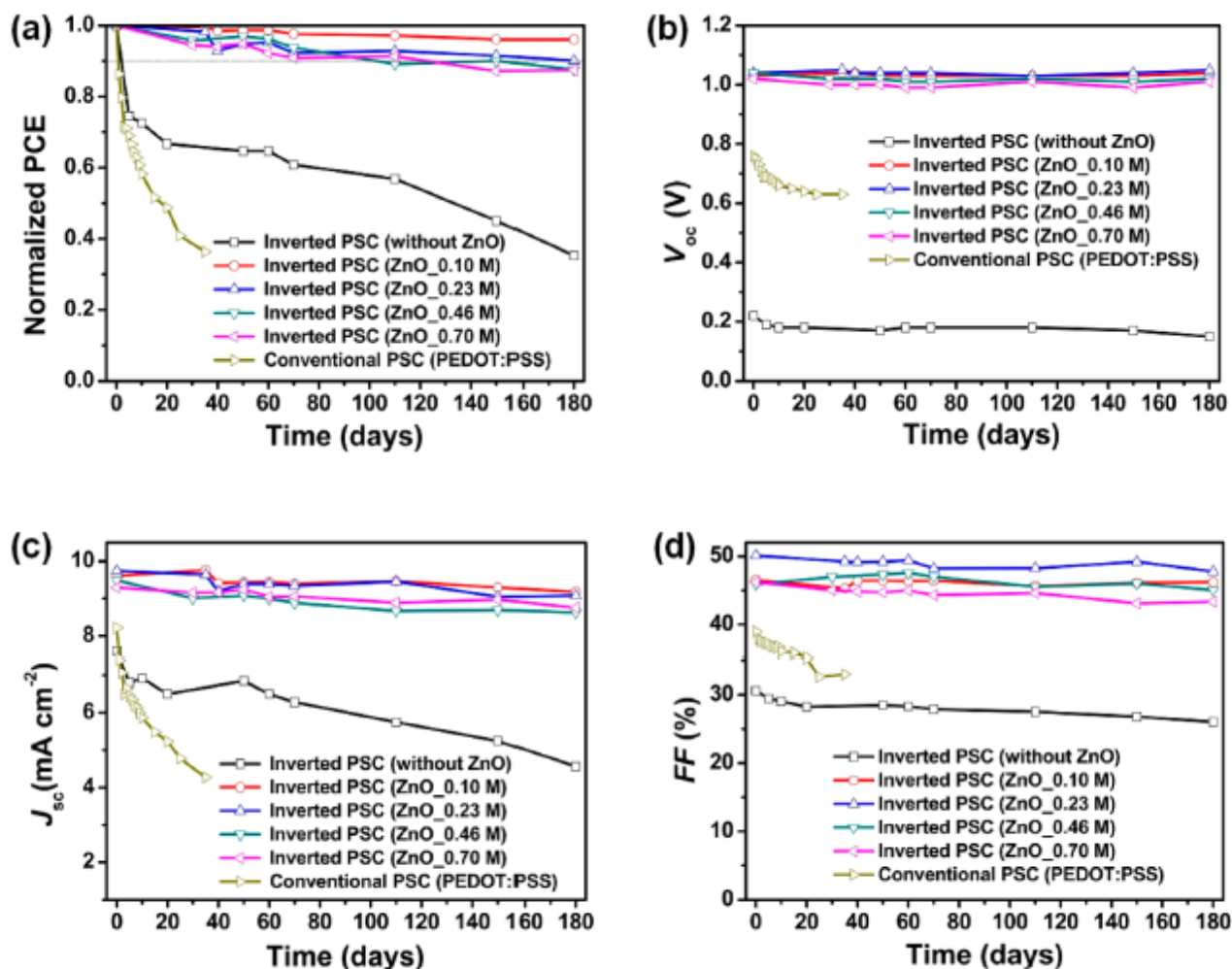


Figura 14: Funcionamiento de células tras 180 días en condiciones ambientales<sup>17</sup>

## 7.4. OPTIMIZACIÓN DE LAS CAPAS BHJ EN OSCs INVERTIDAS

Los grandes avances en las OSCs invertidas han estado acompañados principalmente por el desarrollo de los polímeros semiconductores de las capas de heterounión dispersa. El funcionamiento de los dispositivos mejora notablemente cuando se utilizan semiconductores orgánicos con niveles de energía y banda prohibida adecuados, buenas movilidades de portadores de carga y propiedades adecuadas de las capas que conforman el dispositivo. Además de esto, las condiciones de procesamiento de la capa activa también tienen un efecto significativo. Es necesario tener en cuenta el ratio entre los materiales donador y aceptor, el grosor de la capa activa, el tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos, la selección del disolvente y el uso de aditivos.<sup>5</sup>

### 7.4.1. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

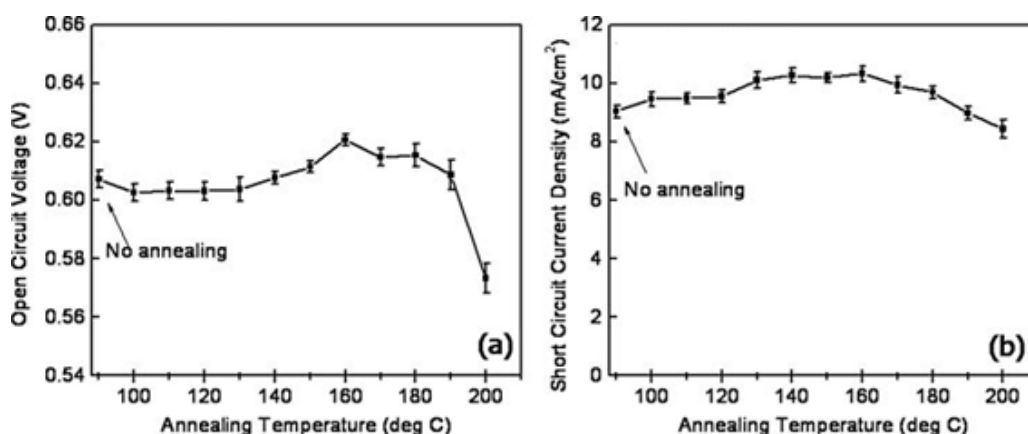
La optimización de la capa activa es crítica en OSCs de BHJ. Los métodos más populares para controlar la morfología de la capa activa son el thermal annealing (tratamiento térmico) y solvent annealing (proceso de secado en atmósfera controlada con un disolvente).<sup>5</sup>

Los procesos térmicos a alta temperatura pueden proporcionar la fuerza conductora para la reorganización de las moléculas o dirigirlas a un estado de equilibrio térmico. Por tanto, un proceso térmico puede usarse para mejorar tanto la cristalinidad como el grado de separación de fase en las mezclas polímero:fullereno. Cuando se aplica correctamente, la eficiencia de la generación de fotocorriente puede mejorar también, como resultado de la mejora de la absorción de la longitud de onda larga, incrementando la movilidad de portadores de cargas y por tanto reduciendo la recombinación de los portadores.

Se ha probado de forma efectiva que los procesos térmicos mejoran la eficiencia de los dispositivos formados por mezclas de P3HT:PCBM. La mínima temperatura requerida para la modificación estructural es la temperatura de transición vítrea de la mezcla. Para el caso de la mezcla P3HT:PCBM, varios estudios empíricos revelan que la temperatura óptima para la temperatura del proceso térmico es 140-150°C.<sup>15</sup>

Para otros materiales en cambio, se ha determinado que los procesos térmicos pueden ser perjudiciales para la ordenación estructural dentro de la heterounión dispersa y por tanto reducen la eficiencia. Un ejemplo es el caso del PCDTBT (Poly[[9-(1-octilnonil)-9H-carbazol-2,7-diyil]-2,5-thiophenedyl-2,1,3-benzotiazol-4,7-diyil-2,5-thiophenediyil]).<sup>15</sup>

Como ejemplo se muestra en la figura 15 el efecto de la temperatura en un dispositivo invertido ZnO-NPs/C<sub>60</sub>-SAM/P3HT:PCBM<sup>14</sup> (grosor capa activa 200 nm y ratio donor aceptor 1:0,7):



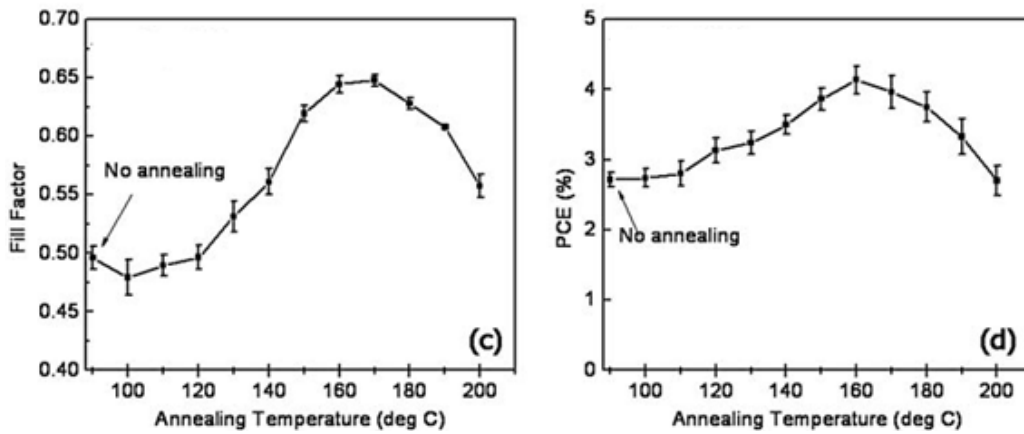


Figura 15: Repercusión de la temperatura de los procesos térmicos en el funcionamiento<sup>18</sup>

El tiempo óptimo de proceso se ha determinado en 10 minutos, ya que mantener el proceso durante tiempos mayores muestra muy pocos cambios en la eficiencia<sup>14</sup> (figura 16):

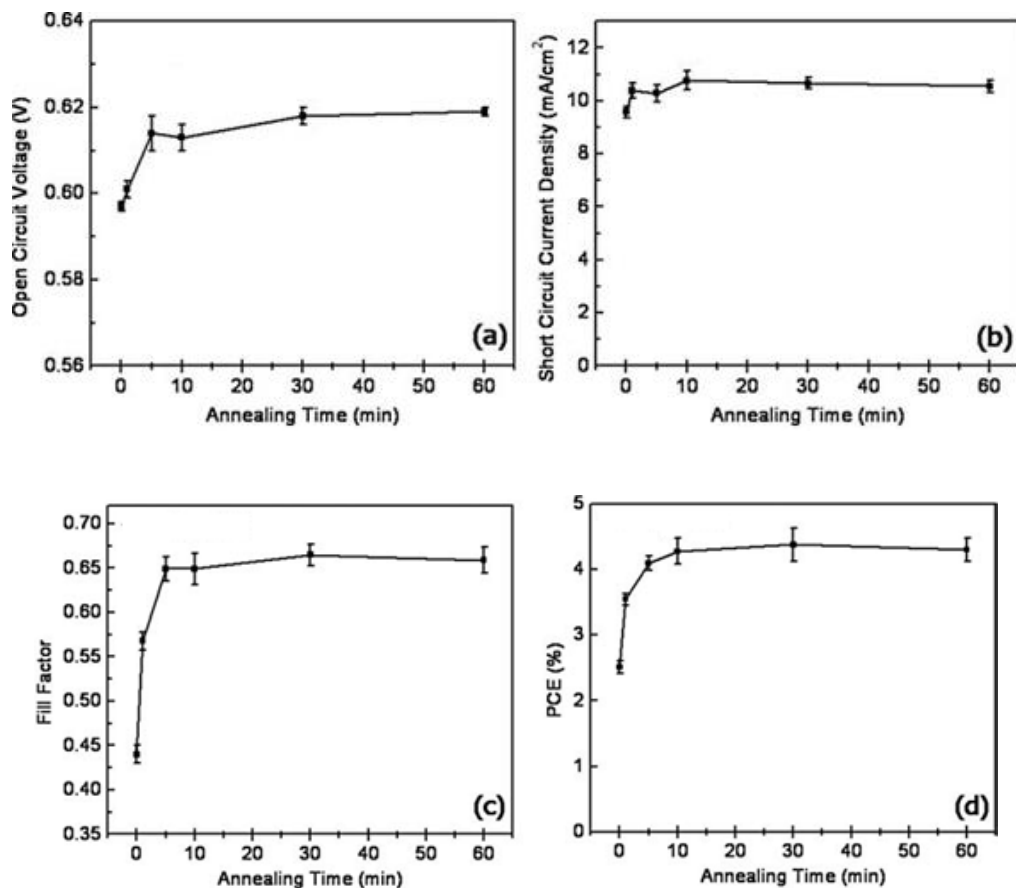


Figura 16: Repercusión del tiempo de los procesos térmicos en el funcionamiento<sup>18</sup>



### 7.4.2 Grosor de la capa de heterounión dispersa

En las OSCs, los excitones que se generan tras la absorción de luz tienen longitudes de difusión del rango de los 10 nm. Solo los excitones que difunden en la interfase del donador aceptor pueden disociarse en electrones y huecos. Uno de los retos para mejorar el PCE es maximizar la absorción de luz.

Incrementando el grosor de la capa activa se mejora la eficiencia de absorción, pero se produce un inevitable aumento de la recombinación de portadores de carga lo que es perjudicial para el factor de llenado y la corriente de cortocircuito, y por ello para un alto PCE. Por tanto un grosor ideal de la capa activa será aquel que proporcione la máxima absorción de fotones manteniendo una alta movilidad de portadores para permitir la máxima recolección de carga.<sup>5</sup>

## 8. TÉCNICAS DE PROCESADO

Aunque existen diferentes técnicas de deposición empleadas para la formación de películas delgadas a partir del procesamiento en solución como son: "Casting", "Doctor blade", "Screen printing", "Inkjet printing" y "Spin-coating", a nivel de laboratorio usualmente se emplea la técnica de spin coating que es la que utilizaremos en este caso para nuestro proyecto. Con esta técnica se logra controlar las características de las películas mediante el control de los parámetros de deposición (velocidad de rotación, aceleración y tiempo de rotación). Estos parámetros permiten controlar principalmente el espesor de película, la adherencia y la homogeneidad.<sup>24</sup>

El proceso de spin coating se basa en la aplicación de una disolución sobre un sustrato que se encuentra fijo a un soporte horizontal que gira. Por acción de la fuerza centrífuga y la adherencia de la disolución al sustrato, se forma una película de la disolución, a la vez que se evapora rápidamente el disolvente dejando una película sólida del material disuelto.<sup>24</sup> Este proceso se puede visualizar en la figura 18<sup>25</sup>:

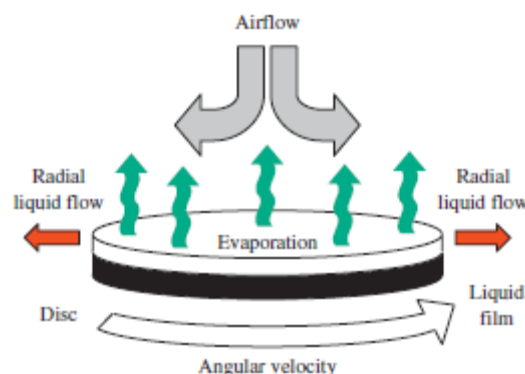


Figura 18: Spin-coating<sup>25</sup>



## II. EXPERIMENTAL

# 1. MATERIALES

En este proyecto se han fabricado células solares orgánicas de heterounión dispersa en configuración invertida. Los materiales que han sido utilizados para este fin son los siguientes:

- Electrodo colector de electrones: óxido de indio y estaño (ITO)
- Capa transportadora de electrones: óxido de zinc (ZnO)
- Capa activa: mezcla de poli-3-hexiltiofeno (P3HT) como donador de electrones y [6,6]-fenil-C60-ácido butírico- metil éster (PCBM) como aceptor.
- Capa transportadora de huecos: poli-3,4-etilendioxitiofeno con sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS)
- Electrodo colector de huecos: plata (Ag)

Las células se fabricaron sobre un sustrato de vidrio recubierto con la capa de óxido de indio y estaño (ITO) de dimensiones 20x20x1,1 mm

La deposición de las diferentes capas poliméricas se realizó mediante la técnica spin-coating y la deposición de los contactos metálicos se llevó a cabo utilizando una cámara de vacío donde se evapora la plata a una presión en torno a  $10^{-5}$  mbar.

## 2. MÉTODO DE FABRICACIÓN

Los pasos a llevar a cabo para la fabricación de las células solares son los siguientes:

En primer lugar, se realiza una preparación del sustrato. Para ello, se limpia parte de la superficie cubierta con ITO con una disolución de ácido clorhídrico (20%), ácido nítrico (5%) y agua (75%) a 70 grados durante 5 minutos. Una vez comprobado que el ITO ha sido eliminado, se realiza una limpieza del sustrato sumergiendo el mismo en un baño de ultrasonidos: primero en isopropanol (15 minutos) y posteriormente en agua (15 min).

Una vez preparado el sustrato, la primera capa a depositar es la capa transportadora de electrones. El material usado para este fin es el óxido de zinc preparado a partir de 0,16 g de acetato de zinc, 960  $\mu$ L de metoxi-etanol y 40  $\mu$ L de etanolamina (esta disolución sirve para la deposición en 4 sustratos). Para cada sustrato se depositan 260  $\mu$ L de óxido de zinc, siendo las condiciones de spin-coating 800 rpm y el tiempo 4 minutos. Una vez depositada la capa, se limpian los bordes con isopropanol y se seca en la estufa a 180 grados durante 5 minutos.

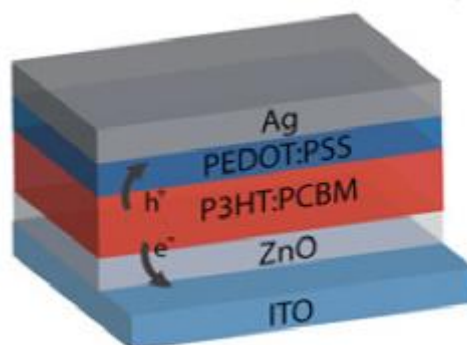
Tras la capa transportadora de electrones, se deposita la capa activa que está formada por una mezcla de P3HT y PCBM con ratio 1:0,95. La disolución de la capa activa para 4 sustratos se prepara con 8,4 mg de P3HT, 8 mg de PCBM y 400  $\mu$ L de diclorobenceno y se deja calentando a una temperatura de unos 60 °C. Por cada sustrato se depositan 60  $\mu$ L de esta disolución y las condiciones de spin-coating son 1000 rpm durante 4 minutos. El secado se realiza en el horno a 120 grados durante 30 minutos y la limpieza de los bordes con diclorobenceno.

La siguiente capa, la capa transportadora de huecos, sólo se incluyó en determinados dispositivos para establecer la mejora o detrimento de los parámetros principales en función al uso u omisión de la misma. Esta capa se deposita también mediante spin-coating. Se echan 10 gotas

de PEDOT:PSS para cada célula a través de un filtro de  $0,45 \mu\text{m}$ , siendo las condiciones de deposición 1800 rpm y el tiempo 2 min. La limpieza se realiza con isopropanol.

Por último, la deposición del electrodo posterior, se realiza por evaporación térmica en vacío de 3 hilos de plata en el interior de un filamento de tungsteno a una presión del orden de  $10^{-5}$  mbar y una corriente que circula por el filamento entre 4-5 A.

El esquema de las células solares fabricadas es Vidrio/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/(PEDOT:PSS)\*/Ag, tal y como se muestra en la figura:



**Figura 19:** Esquema de los dispositivos fabricados<sup>23</sup>

### 3. MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de las células solares, se utiliza un simulador solar AM1.5 Clase AAB (ABET Technologies Sun2000) junto con una fuente de tensión programable Keithley 230 y un nanovoltímetro Keithley 6514. Los datos son recogidos por el programa Labview que muestra los valores de PCE, Voc, Isc y FF obtenidos.

En las siguientes figuras se ve una fotografía de los aparatos descritos:



**Figura 20:** Simulador solar



**Figura 21:** Fuente de tensión programable y nanovoltímetro

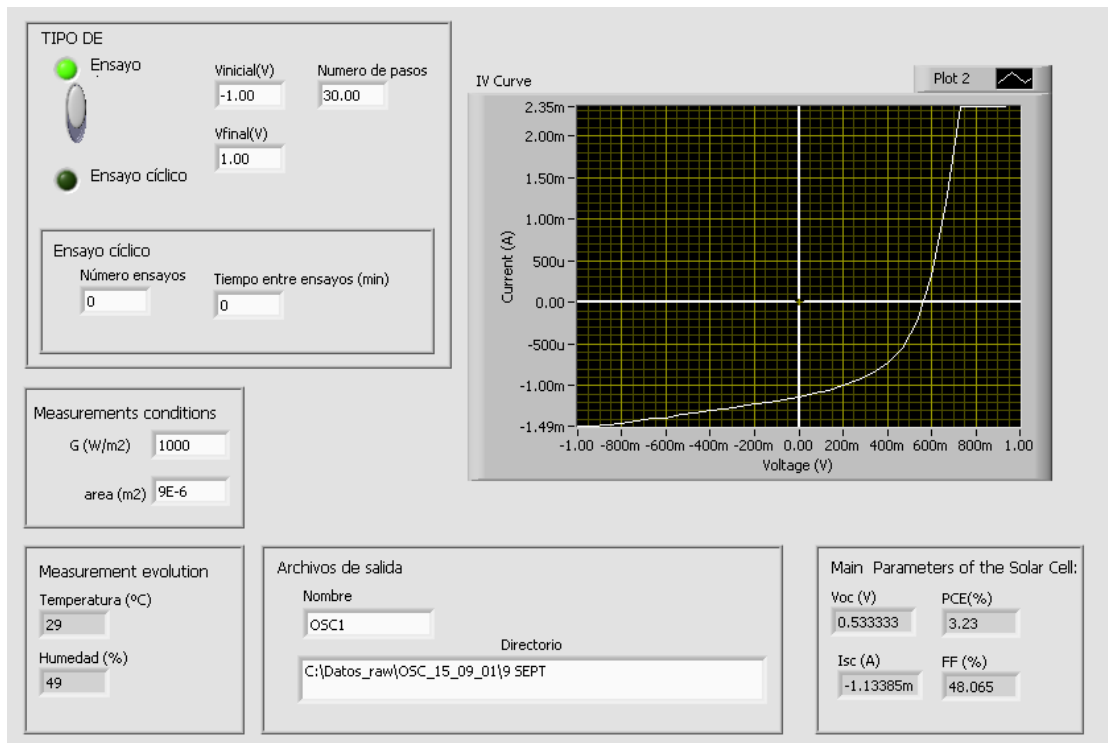


Figura 22: Programa Labview



# III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ANNEALING DE LA CAPA DE ZnO

Uno de los parámetros que pueden afectar a la eficiencia de las células solares es la temperatura de *annealing* (templado) de las distintas capas de la célula, ya que esto puede suponer un cambio en las propiedades morfológicas de las mismas afectando así al funcionamiento del dispositivo.<sup>26</sup>

Una de las variables que juega un papel fundamental en el funcionamiento de las células son las condiciones de *annealing* de la capa de ZnO. Según lo descrito en la bibliografía, parece existir una temperatura óptima de tratamiento de esta capa beneficioso para el funcionamiento del dispositivo, mientras que una temperatura excesiva de templado resultaría en un detrimento de la eficiencia.<sup>26</sup>

En primera instancia, podría esperarse que al aumentar la temperatura de *annealing* de la capa de ZnO se produjera una mejora de la cristalinidad y por tanto una mejora del transporte de electrones. Sin embargo, también es necesario tener en cuenta cómo afectaría el cambio en rugosidad de la superficie debido al aumento de la temperatura.<sup>26</sup>

Teniendo en cuenta estas premisas se estudiará la influencia de la temperatura de *annealing* sobre los distintos parámetros de la célula, de manera que puedan determinarse cuales son las condiciones óptimas de fabricación para la mejora del funcionamiento de las células.

Por otro lado, este estudio también resulta de interés si se tiene en cuenta que una disminución en la temperatura de *annealing* de la capa de ZnO puede suponer una reducción del coste energético del proceso de fabricación de los dispositivos, además de establecer si es factible o no la aplicación sobre sustratos flexibles siendo más fácil un posible proceso de fabricación roll to roll.

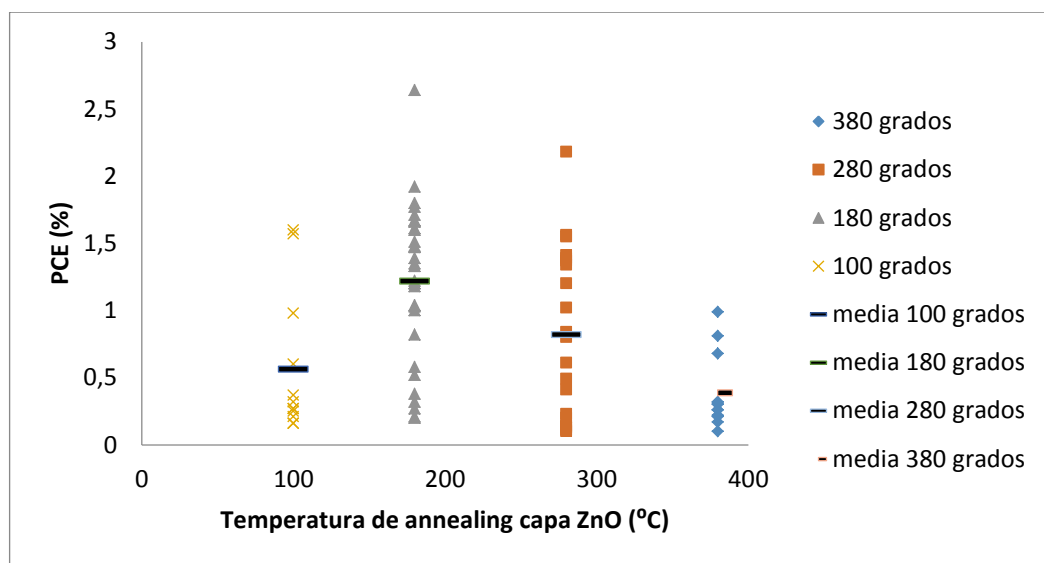
A continuación se muestran los resultados obtenidos en los experimentos realizados:



## 1.1. INFLUENCIA SOBRE LA EFICIENCIA

Para determinar la influencia de la temperatura de *annealing* de la capa de ZnO en la eficiencia, en la figura 23 se muestran las distintas eficiencias obtenidas, así como el valor medio para cada una de las temperaturas.

Aunque existe una gran dispersión de resultados, tanto los valores medios como los máximos obtenidos indican una mejora de la eficiencia cuando se calienta de 100 a 180 grados (temperatura a la cual se obtiene el valor óptimo), y un detrimento si se continúa calentando a temperaturas superiores a los 200 grados.



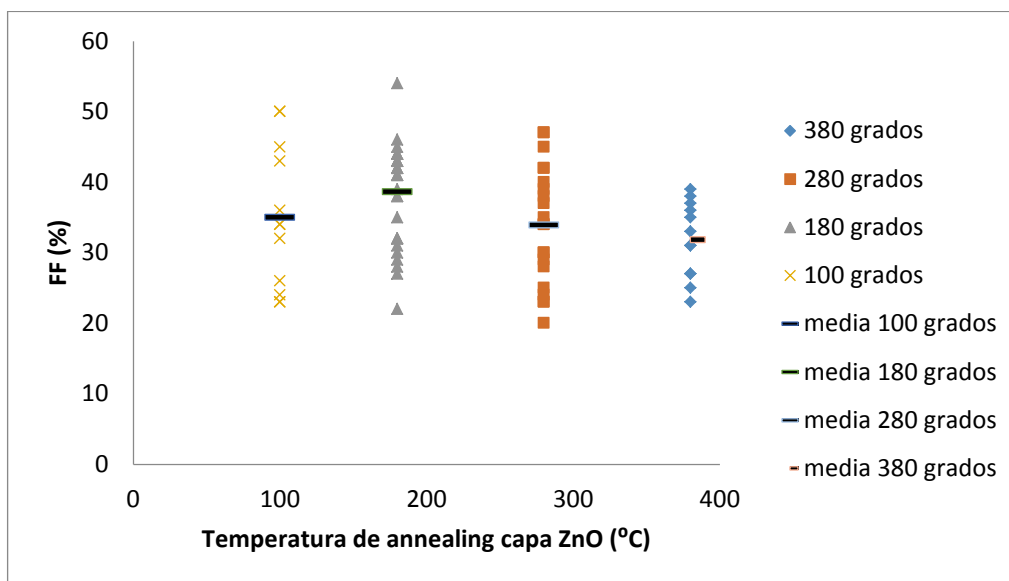
**Figura 23:** PCE (%) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

| Temperatura (°C)        | 100 | 180 | 280 | 380 |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Máximo PCE obtenido (%) | 1,6 | 2,6 | 2,2 | 1,0 |
| Media                   | 0,6 | 1,2 | 0,8 | 0,4 |
| Desviación              | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 0,3 |
| Nº de experimentos      | 12  | 31  | 21  | 12  |

**Tabla 8:** PCE (%) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

## 1.2. INFLUENCIA SOBRE EL FACTOR DE LLENADO

En el caso del factor de llenado, como se puede observar en la figura 24, las diferencias entre los valores obtenidos para las distintas temperaturas no son tan significativas como en el caso de la eficiencia. En cualquier caso, de nuevo a 180 grados se obtiene el valor más alto de este parámetro.



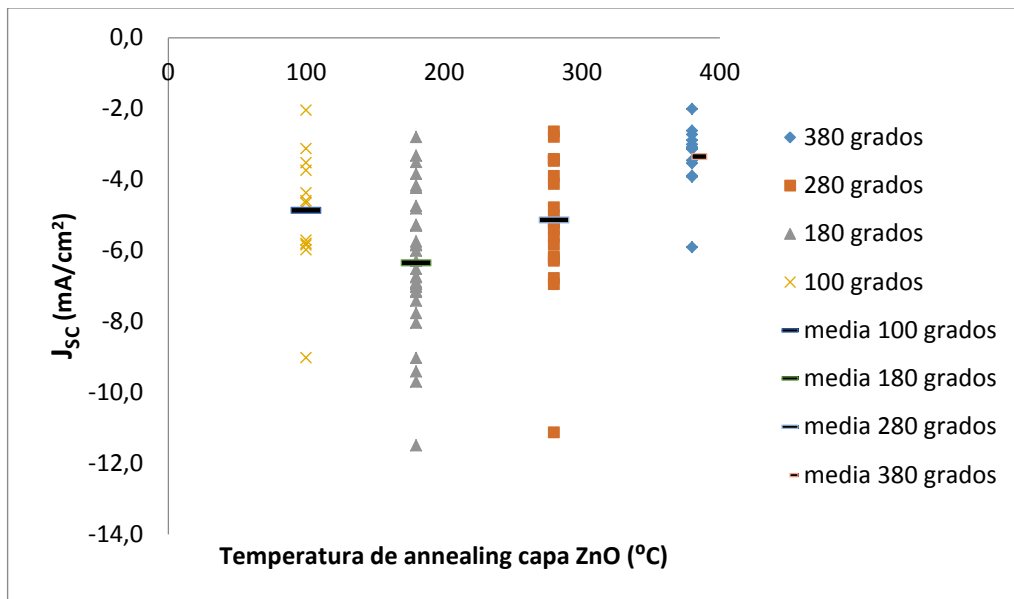
**Figura 24:** FF(%) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

| Temperatura (°C)       | 100 | 180 | 280 | 380 |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Máximo FF obtenido (%) | 50  | 54  | 47  | 39  |
| Media                  | 35  | 39  | 34  | 32  |
| Desviación             | 10  | 7   | 8   | 5   |
| Nº de experimentos     | 12  | 31  | 21  | 12  |

**Tabla 9:** FF (%) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

### 1.3. INFLUENCIA SOBRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO

En el caso de la densidad de corriente de cortocircuito, vuelven a encontrarse diferencias significativas para las distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO. Como se puede ver en la figura 25 y en los datos de la tabla 10, al igual que en el caso de la eficiencia, la densidad de corriente mejora cuando se aumenta la temperatura de 100 a 180 grados pero vuelve a disminuir para temperaturas superiores, siendo los valores más bajos obtenidos los de los experimentos a 380 grados.



**Figura 25:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

| Temperatura (°C)                               | 100  | 180   | 280   | 380  |
|--|------|-------|-------|------|
| Máximo $J_{sc}$ obtenido (mA/cm <sup>2</sup> ) | -9,0 | -11,5 | -11,1 | -5,9 |
| Media  | -4,9 | -6,3  | -5,1  | -3,4 |
| Desviación                                     | 1,8  | 2,0   | 1,9   | 1,0  |
| Nº de experimentos                             | 12   | 31    | 21    | 12   |

**Tabla 10:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

## 1.4. CONCLUSIÓN SOBRE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ANNEALING SOBRE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS DE LAS CÉLULAS

A modo de resumen, en la tabla 11 se muestran los valores de las mejores células obtenidas para cada temperatura de *annealing* y en la tabla 12 los valores medios:

| TEMPERATURA (°C) | PCE (%) | FF (%) | Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) | Voc (V) | Nº experimentos |
|------------------|---------|--------|---------------------------|---------|-----------------|
| 100              | 1,6     | 50     | -6,0                      | 0,5     | 12              |
| 180              | 2,6     | 43     | -11,5                     | 0,5     | 31              |
| 280              | 2,2     | 37     | -14,8                     | 0,5     | 21              |
| 380              | 1,0     | 31     | -5,9                      | 0,5     | 12              |

**Tabla 11:** Valores del PCE, FF, J<sub>SC</sub> y V<sub>OC</sub> para las mejores células obtenidas a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

| TEMPERATURA (°C) | PCE valor medio (%) | FF valor medio (%) | Jsc valor medio(mA/cm <sup>2</sup> ) | Voc (V) | Nº experimentos |
|------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------------|---------|-----------------|
| 100              | 0,6                 | 50                 | -4,9                                 | 0,5     | 12              |
| 180              | 1,2                 | 54                 | -6,3                                 | 0,5     | 31              |
| 280              | 0,8                 | 47                 | -5,1                                 | 0,5     | 21              |
| 380              | 0,4                 | 39                 | -3,4                                 | 0,5     | 12              |

**Tabla 12:** Valores medios del PCE, FF, J<sub>SC</sub> y V<sub>OC</sub> a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

Las conclusiones que se pueden extraer de estos resultados son:

- En primer lugar, que la temperatura óptima de *annealing* de los dispositivos fabricados es 180 grados (así lo afirma tanto el valor medio como el valor máximo del PCE).
- En segundo lugar, que tanto el factor de llenado como la densidad de corriente de cortocircuito encuentran sus valores óptimos cuando aumenta la temperatura de 100-180 grados, disminuyendo a medida que sigue aumentando la temperatura, siendo el valor de estos parámetros mucho menor para los dispositivos fabricados a temperaturas superiores (380 grados).
- Por último también se puede esclarecer que es factible la fabricación de OSCs invertidas con capa de ZnO sobre sustratos flexibles, ya que se ha demostrado el correcto funcionamiento de estos dispositivos a temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO de 100 grados la cual es compatible con los mismos.

Para un mayor entendimiento de los resultados obtenidos, es necesario tener en cuenta la relación de la temperatura con las propiedades de la capa de ZnO.

Por un lado, un aumento de la temperatura de *annealing* supone una mayor rugosidad de la capa formada. Esta rugosidad de la superficie influye en el área intercara efectiva entre la capa de ZnO y la capa activa provocando una mayor recombinación que supone una reducción del factor de llenado a medida que aumenta la rugosidad.<sup>27</sup>

Por otro lado, la rugosidad determina la energía superficial de la capa de ZnO y por tanto el área intercara donador/aceptor en la capa activa depositada en la parte superior. Se podría decir por tanto, que la densidad de corriente estaría relacionada con la rugosidad del ZnO ya que un área intercara donador/aceptor pequeña, resulta en una disociación ineficiente de excitones en la capa activa lo que limita el valor de la densidad de corriente en las células.<sup>27</sup>

Por tanto, debido a que tanto una rugosidad excesiva como demasiado baja provocaría un efecto de detrimento del funcionamiento de los dispositivos, los mejores resultados obtenidos a la temperatura de 180 grados (para todos los parámetros) muestran que esta temperatura es a la cual se obtiene una rugosidad óptima beneficiosa para el funcionamiento de las células.

## 2. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ANNEALING DE LA CAPA ACTIVA

Otro de los parámetros claves para la mejora del funcionamiento de las OSCs es la optimización de la capa activa. Como ya se comentó en la introducción, uno de los métodos más populares para controlar la morfología de esta capa es mediante el tratamiento térmico.

En el caso de las células objeto de estudio, con capa activa formada por la heterounión dispersa de P3HT:PCBM, numerosos estudios revelan que la temperatura óptima del proceso térmico se encuentra entre los 100-150 grados<sup>15</sup>. Además de la temperatura del tratamiento térmico, el tiempo en el que se lleva a cabo el proceso también puede producir un cambio en el funcionamiento de los dispositivos. Con objeto de establecer el tiempo de calentamiento necesario para un correcto funcionamiento de los dispositivos, se realizaron experimentos a 10, 20 y 30 minutos a una temperatura de 120 grados. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

### 2.1. INFLUENCIA SOBRE LA EFICIENCIA

Para determinar la influencia del tiempo de *annealing* de la capa activa sobre la eficiencia, en la figura 26 se muestran las distintas eficiencias obtenidas, así como el valor medio para cada uno de los tiempos estudiados.

En este caso, tanto los valores máximos obtenidos como los valores medios, muestran que de los tres tiempos de calentamiento es el de 30 minutos el que resulta en una mejor eficiencia.

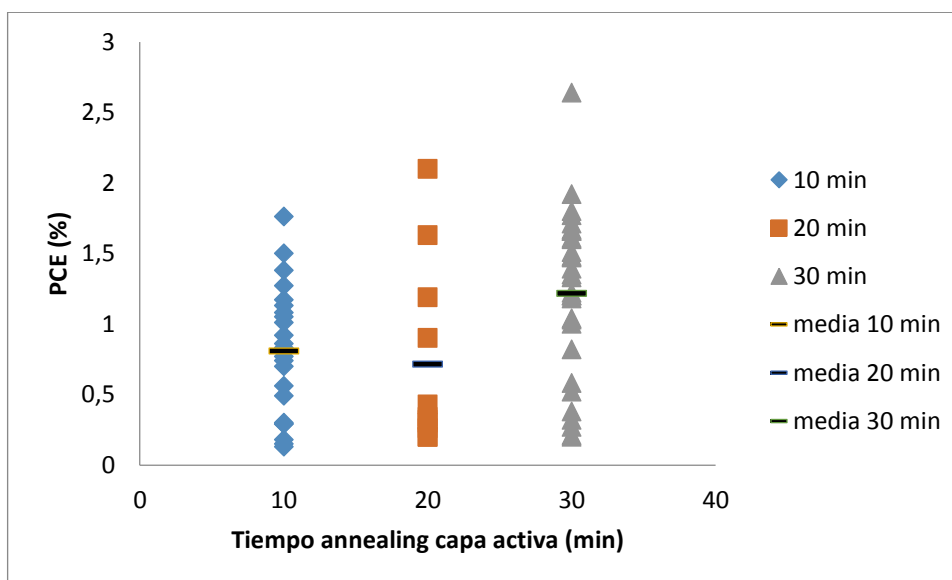


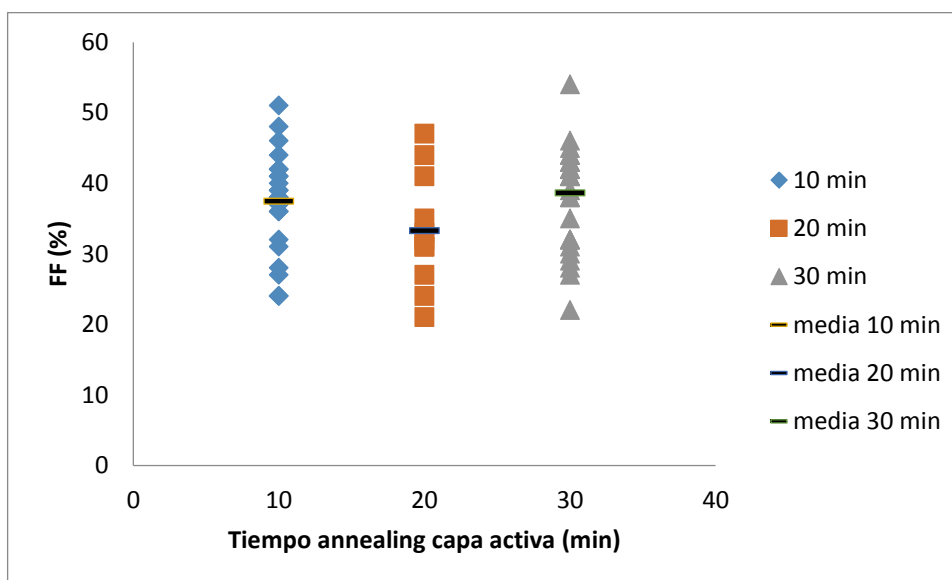
Figura 26: PCE (%) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

| Tiempo annealing (min)  | 10  | 20  | 30  |
|-------------------------|-----|-----|-----|
| Máximo PCE obtenido (%) | 1,8 | 2,1 | 2,6 |
| Media                   | 0,8 | 0,7 | 1,2 |
| Desviación              | 0,5 | 0,7 | 0,6 |
| Nº de experimentos      | 23  | 11  | 31  |

**Tabla 13:** PCE (%) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

## 2.2. INFLUENCIA SOBRE EL FACTOR DE LLENADO

Al igual que en el caso de la eficiencia, el mejor factor de llenado lo proporcionan las células fabricadas con un tiempo de calentamiento de 30 minutos. Sin embargo, como se puede ver en la figura 27 y en la tabla 14, las diferencias entre los valores de este parámetro para los distintos tiempos son mínimas.



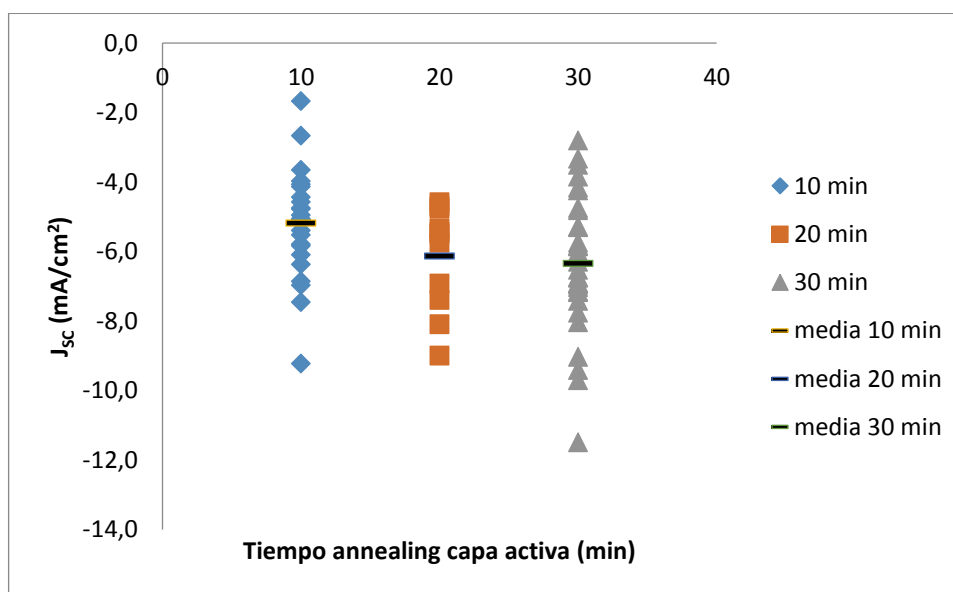
**Figura 27:** FF(%) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

| Tiempo annealing (min) | 10 | 20 | 30 |
|------------------------|----|----|----|
| Máximo FF obtenido (%) | 51 | 47 | 54 |
| Media                  | 37 | 33 | 39 |
| Desviación             | 7  | 8  | 7  |
| Nº de experimentos     | 23 | 11 | 31 |

**Tabla 14:** FF (%) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

## 2.3. INFLUENCIA SOBRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO

En este caso, la relación que se establece entre el tiempo de calentamiento y la densidad de corriente de cortocircuito, teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los distintos tiempos evaluados tal y como se muestra en la figura 28, es que un mayor tiempo de calentamiento resulta en un aumento de la densidad de corriente.



**Figura 28:**  $J_{sc}$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

| Tiempo annealing (min)                               | 10   | 20   | 30    |
|--|------|------|-------|
| Máximo $J_{sc}$ obtenido ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | -9,0 | -9,2 | -11,5 |
| Media  | -5,2 | -6,1 | -6,3  |
| Desviación   | 1,6  | 1,5  | 2,0   |
| Nº de experimentos                                   | 23   | 11   | 31    |

**Tabla 15:**  $J_{sc}$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa



## 2.4. CONCLUSIÓN SOBRE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ANNEALING DE LA CAPA ACTIVA SOBRE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS DE LAS CÉLULAS

A modo de resumen, en la tabla 16 y 17 se muestran los valores de los parámetros de las mejores células obtenidas y los valores medios para los distintos tiempos de *annealing*:

| TIEMPO (min) | PCE (%) | FF(%) | Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) | Voc (V) | Nº experimentos |
|--------------|---------|-------|---------------------------|---------|-----------------|
| 10           | 1,8     | 51    | -7,5                      | 0,5     | 23              |
| 20           | 2,1     | 44    | -9,0                      | 0,5     | 11              |
| 30           | 2,6     | 43    | -11,5                     | 0,5     | 31              |

**Tabla 16:** Valores del PCE, FF, J<sub>SC</sub> y V<sub>OC</sub> para las mejores células obtenidas a distintos tiempos de *annealing* de la capa de ZnO

| TIEMPO (min) | PCE valor medio (%) | FF valor medio (%) | Jsc valor medio (mA/cm <sup>2</sup> ) | Voc (V) | Nº experimentos |
|--------------|---------------------|--------------------|---------------------------------------|---------|-----------------|
| 10           | 0,8                 | 37                 | -5,2                                  | 0,5     | 23              |
| 20           | 0,7                 | 33                 | -6,1                                  | 0,5     | 11              |
| 30           | 1,2                 | 39                 | -6,3                                  | 0,5     | 31              |

**Tabla 17:** Valores medios del PCE, FF, J<sub>SC</sub> y V<sub>OC</sub> a distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

Las conclusiones que se pueden extraer de estos resultados son:

- En primer lugar, que los mejores resultados de eficiencia de los tiempos estudiados los proporcionan los experimentos realizados para 30 minutos de calentamiento (así lo afirma tanto el valor medio como el valor máximo del PCE).
- En segundo lugar, que el factor de llenado se ve relativamente poco afectado por esta variable.
- En tercer lugar, que la densidad de corriente de cortocircuito (al igual que la eficiencia) aumenta cuando se aumenta el tiempo de calentamiento de 10 a 30 minutos.
- Por último, cabe destacar que la variabilidad de los parámetros para los distintos tiempos de calentamiento es relativamente pequeña, estableciendo que un calentamiento de 10 minutos puede resultar igualmente provechoso ya que no impide el buen funcionamiento de los dispositivos y supone un ahorro energético.

### 3. INFLUENCIA DE LA CAPA TRANSPORTADORA DE HUECOS

#### PEDOT:PSS

Otro parámetro de importancia en el funcionamiento de las OSCs invertidas es la capa de protección del ánodo, ya que ésta mejora la alineación de los niveles de energía y previene la difusión de iones metálicos del electrodo a la capa activa<sup>5</sup>.

Uno de los materiales más ampliamente utilizados para este fin, tanto en la arquitectura convencional como en la invertida, es el PEDOT:PSS. Sin embargo, una de las mayores dificultades en la fabricación de dispositivos en arquitectura invertida es la mojabilidad del PEDOT:PSS sobre la capa activa debido a la naturaleza hidrofóbica de la misma, ya que produce una alta tensión superficial que resulta en una baja uniformidad de las capas<sup>28</sup>.

Por otro lado, la eliminación de la capa transportadora de huecos no es una buena opción para resolver el problema, ya que hace a la capa activa más susceptible al oxígeno y la humedad, pudiendo causar efectos de deterioro del dispositivo. Además, la ausencia de una capa selectiva de huecos entre P3HT:PCBM y la plata incrementa las pérdidas por recombinación significativamente.

Por ello, se estudiarán los diferentes parámetros de las células para dispositivos fabricados con y sin PEDOT:PSS para esclarecer si esta capa produce o no un efecto positivo en el funcionamiento de los dispositivos. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

#### 3.1. INFLUENCIA SOBRE LA EFICIENCIA

Teniendo en cuenta los experimentos realizados, en términos de eficiencia los dispositivos fabricados sin la capa de PEDOT:PSS muestran un rango de eficiencias equivalente a los fabricados con PEDOT:PSS tal y como se muestra en la figura 29:

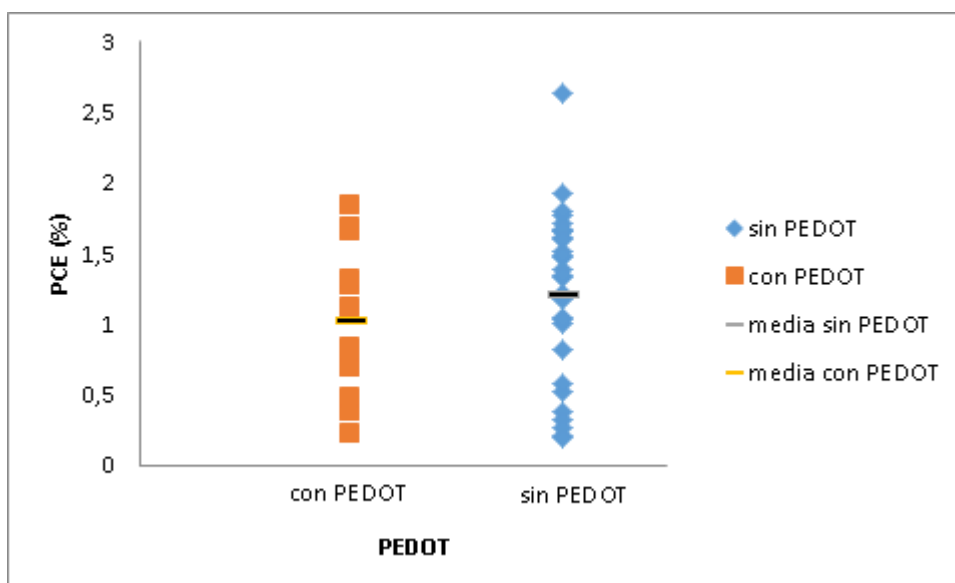


Figura 29: PCE (%) para células con/sin PEDOT:PSS

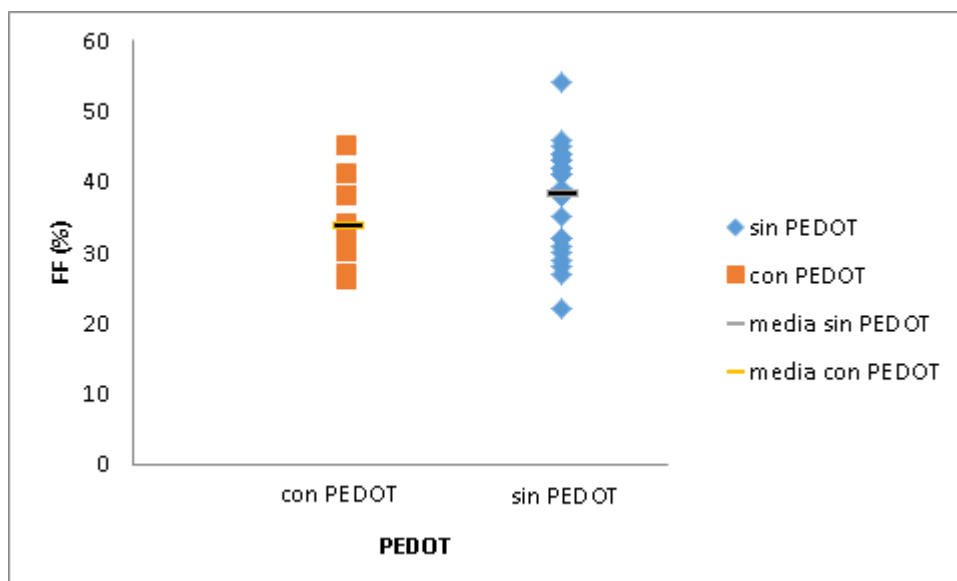
A pesar del valor máximo de eficiencia obtenido para el caso sin PEDOT:PSS, la tabla 18 muestra que en valor medio no existe una diferenciación entre las eficiencias para los dos tipos de dispositivos estudiados:

| PEDOT                   | con PEDOT | sin PEDOT |
|-------------------------|-----------|-----------|
| PCE máximo obtenido (%) | 1,8       | 2,6       |
| Media                   | 1,0       | 1,2       |
| Desviación              | 0,5       | 0,6       |
| Nº de experimentos      | 12        | 31        |

**Tabla 18:** PCE (%) para células con/sin PEDOT:PSS

### 3.2. INFLUENCIA SOBRE EL FACTOR DE LLENADO

Al igual que en el caso de la eficiencia, el factor de llenado obtenido para los distintos dispositivos no muestra una diferenciación clara entre los mismos, obteniéndose valores medios en ambos casos del mismo orden de magnitud.



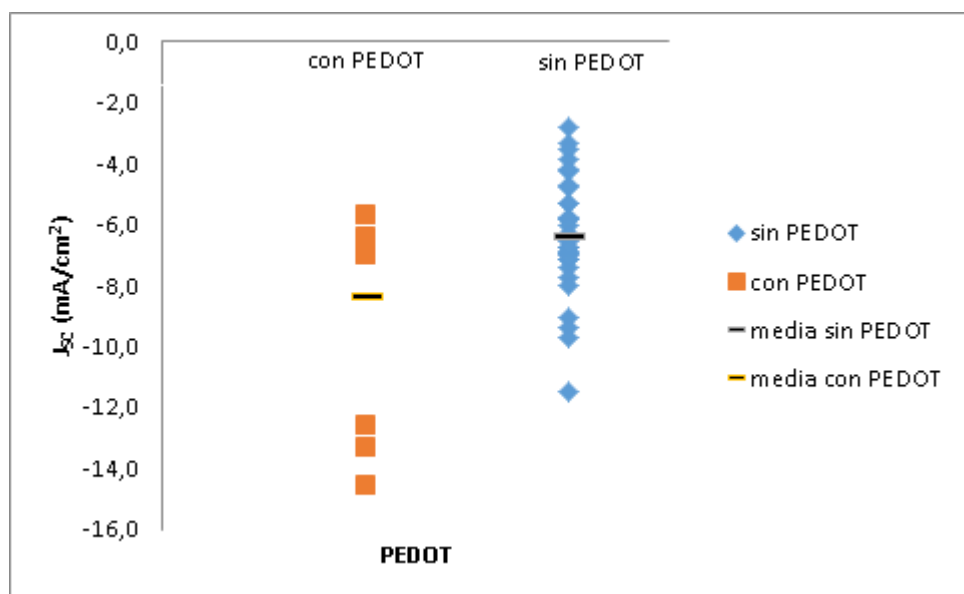
**Figura 30:** FF(%) para células con/sin PEDOT:PSS

| PEDOT                  | con PEDOT | sin PEDOT |
|------------------------|-----------|-----------|
| FF máximo obtenido (%) | 45        | 54        |
| Media                  | 34        | 39        |
| Desviación             | 6         | 7         |
| Nº de experimentos     | 12        | 31        |

**Tabla 19:** FF (%) para células con/sin PEDOT:PSS

### 3.3. INFLUENCIA SOBRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO

A diferencia de la igualdad de resultados obtenidos en los dispositivos fabricados con y sin PEDOT:PSS para la eficiencia y el factor de llenado, en el caso de la densidad de corriente sí que existe un mayor contraste entre los valores obtenidos para los distintos dispositivos. En los experimentos realizados, los dispositivos fabricados con PEDOT:PSS muestran una densidad de corriente de cortocircuito mayor que los fabricados sin esta capa. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la figura 31 y la tabla 20:



**Figura 31:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para células con/sin PEDOT:PSS

| PEDOT  | con PEDOT | sin PEDOT |
|--|-----------|-----------|
| Máximo $J_{sc}$ obtenido (mA/cm <sup>2</sup> ) | -14,6     | -11,5     |
| Media  | -8,3      | -6,3      |
| Desviación                                     | 3,2       | 2,0       |
| Nº de experimentos                             | 12        | 31        |

**Tabla 20:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para células con/sin PEDOT:PSS

### 3.4. CONCLUSIÓN SOBRE LA INFLUENCIA DE LA CAPA TRANSPORTADORA DE HUECOS PEDOT:PSS SOBRE LOS PRINCIPALES PARÁMETROS DE LAS CÉLULAS

A modo de resumen, en la tabla 21 y 22 se muestran los valores de las mejores células obtenidas así como los valores medios para los dos tipos de dispositivos con y sin PEDOT:PSS :

| PEDOT     | PCE (%) | FF (%) | Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) | Voc (V) | Nº experimentos |
|-----------|---------|--------|---------------------------|---------|-----------------|
| con pedot | 1,8     | 32     | -14,6                     | 0,4     | 12              |
| sin pedot | 2,6     | 43     | -11,5                     | 0,5     | 31              |

**Tabla 21:** Valores del PCE, FF, J<sub>sc</sub> y V<sub>oc</sub> para las mejores células obtenidas con/sin PEDOT:PSS

| PEDOT     | valor medio PCE (%) | valor medio FF (%) | valor medio Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) | Voc (V) | Nº experimentos |
|-----------|---------------------|--------------------|---------------------------------------|---------|-----------------|
| con pedot | 1,0                 | 34                 | -8,3                                  | 0,5     | 12              |
| sin pedot | 1,2                 | 39                 | -6,3                                  | 0,5     | 31              |

**Tabla 22:** Valores medios del PCE, FF, J<sub>sc</sub> y V<sub>oc</sub> para células con/sin PEDOT:PSS

Las conclusiones que se pueden extraer de estos resultados son:

- En primer lugar, que el parámetro más afectado por la deposición de la capa de PEDOT:PSS es la densidad de corriente de cortocircuito siendo ésta mayor en los casos en los que se deposita esta capa.
- En segundo lugar, que los valores de eficiencia y factor de llenado obtenidos no presentan una diferenciación clara entre los distintos tipos de dispositivos.

De acuerdo con estos resultados, se podría presuponer que existe un equilibrio entre los efectos positivos (mejor selectividad del ánodo, mejor contacto capa activa/electrodo y mejora del transporte de huecos) y adversos de la capa de PEDOT:PSS (alta tensión superficial y poca uniformidad de las capas). Sin embargo, dada la poca adherencia del PEDOT:PSS sobre la capa activa, para cerciorar dicha afirmación sería necesario realizar análisis adicionales para determinar si el PEDOT:PSS se ha depositado correctamente sobre la capa de P3HT:PCBM tal y como se ha presupuesto.

Por otro lado, sí parece clara la influencia de la capa transportadora de huecos en la mejora de la densidad de corriente de cortocircuito con motivo de la menor recombinación en la intercara de la capa activa debidos a la capa inyectora de huecos.

## 4. DEGRADACIÓN BAJO ILUMINACIÓN

Uno de los mayores problemas a los que se enfrentan las OSCs en la actualidad es su baja estabilidad. Además de los ya conocidos fenómenos de degradación como difusión del oxígeno molecular y agua en el interior del dispositivo, otro fenómeno que normalmente acelera la degradación de las OSCs es el efecto de la irradiación de luz. Los caminos por los que se produce la degradación en este caso son los siguientes:

- El efecto térmico de la irradiación de luz puede acelerar la degradación intrínseca de las OSCs (es decir, la degradación originada por la difusión térmica de los materiales constituyentes en las intercaras)<sup>29</sup>.
- La irradiación de luz causa la fotodegradación de los semiconductores orgánicos<sup>29</sup>.
- La irradiación de luz acelera la difusión de oxígeno y agua en la capa activa<sup>29</sup>.

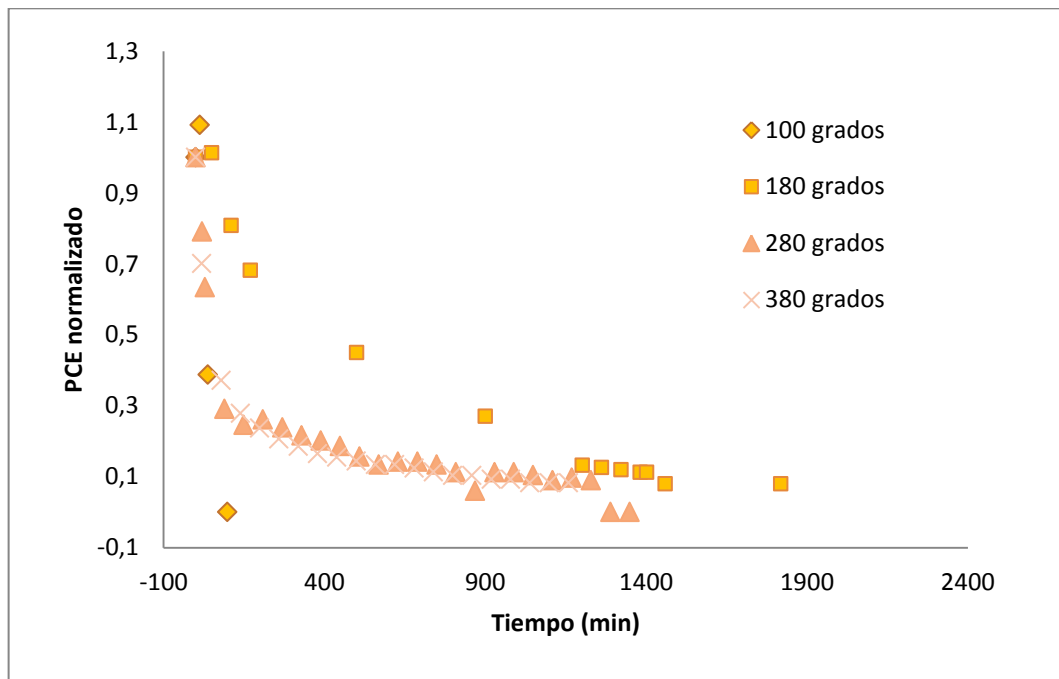
A continuación, se estudiará la degradación de los distintos tipos de dispositivos fabricados para evaluar si su degradación está directamente relacionada con su proceso de fabricación y se comprobarán dos fenómenos descritos en la bibliografía: la fotoactivación de algunas OSCs bajo iluminación al comienzo de la misma, y la recuperación parcial del funcionamiento de las OSCs una vez degradadas por la iluminación bajo oscuridad.

### 4.1. DEGRADACIÓN PARA DISTINTAS TEMPERATURAS DE ANNEALING DE LA CAPA DE ZnO

Para evaluar el efecto de la degradación a distintas temperaturas de *annealing* se escogieron las mejores muestras obtenidas a cada temperatura y se evaluó su influencia en los distintos parámetros de la célula. Para ello, se normalizaron los valores de eficiencia, factor de llenado y densidad de corriente de cortocircuito con el valor inicial para poder compararlos y se calculó el parámetro T80\*, que indica el tiempo que tardan los dispositivos en perder el 20% de su eficiencia.

\*Los valores de este parámetro se calcularon por aproximación matemática, ya que las medidas de las células se tomaban cada 60 minutos.

#### 4.1.1. EVOLUCIÓN DE LA EFICIENCIA



**Figura 32:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

|                               | Temperatura (°C) |     |     |     |
|-------------------------------|------------------|-----|-----|-----|
|                               | 100              | 180 | 280 | 380 |
| <b>T80 (min) valor máximo</b> | 23               | 114 | 21  | 13  |
| <b>Valor medio</b>            | 15               | 54  | 17  | 11  |
| <b>Dispersión</b>             | 12               | 33  | 3   | 2   |

**Tabla 23:** Valores del T80 para las distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

Si se observa la gráfica de degradación para las distintas temperaturas en la figura 32, se puede ver que la evolución de la eficiencia muestra tendencias diferentes para las distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO. En el caso de 100 grados la degradación se produce de forma más rápida que para el resto de experimentos a 180, 280 y 380 grados.

Por otro lado, a la temperatura de 180 grados la curva de degradación es menos pronunciada que las respectivas a 280 y 380 grados. Además, si se observan los valores de la tabla 24 se puede apreciar también que mientras el tiempo T80 de los experimentos realizados a 100, 280 y 380 grados es de entre 15-20 minutos, el valor medio de los experimentos a 180 grados ronda los 60 minutos.

Por tanto a la vista de estos resultados, se podría decir que las células fabricadas con una temperatura de *annealing* a 180 grados son las más estables. Sin embargo, para ratificar dicha afirmación sería conveniente también tener en cuenta las condiciones exactas en las que se produjo la degradación en cada caso, ya que entre otros factores la concentración de oxígeno influye de manera notable en la degradación de las OSCs invertidas bajo iluminación<sup>9</sup>.

Por otro lado, el tiempo de vida de las células fabricadas (calculado como el T10, que indica el tiempo que tardan los dispositivos en perder el 90% de su eficiencia) también es distinto en función de la temperatura de *annealing*. Una vez más las células a 180 y 280 grados son las más estables y las menos estables las fabricadas a 100 grados.

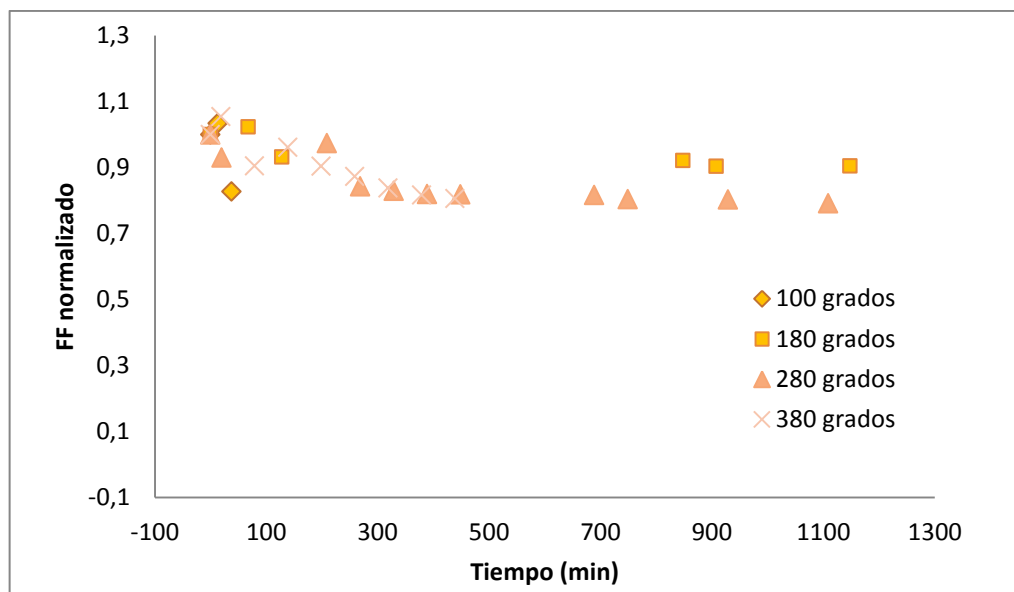
|                        | Temperatura (°C) |      |      |     |
|------------------------|------------------|------|------|-----|
|                        | 100              | 180  | 280  | 380 |
| T10 (min) valor máximo | 83               | 1400 | 1400 | 877 |
| Valor medio            | 77               | 763  | 926  | 612 |
| Dispersión             | 7                | 620  | 493  | 251 |

**Tabla 24:** Valores del T10 para las distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

\*El parámetro T10 se incluyó como una referencia adicional al T80, ya que es este último el recomendado y utilizado habitualmente.

#### 4.1.2. EVOLUCIÓN DEL FACTOR DE LLENADO

En el caso del factor de llenado, la disminución del mismo también parece verse afectada por la temperatura de *annealing*. Por otro lado, la disminución de este parámetro a consecuencia de la degradación es mucho menos significativa que para el caso de la eficiencia.

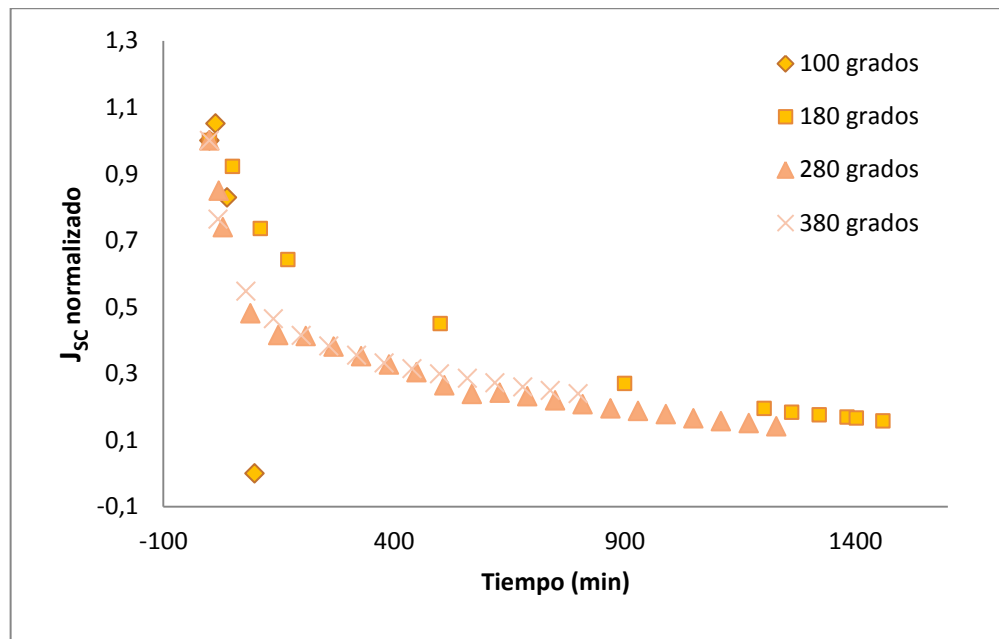


**Figura 33:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO



### 4.1.3. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO

Al igual que en el caso de la eficiencia y el factor de llenado, parece haber diferencias en la evolución de las curvas de degradación según la temperatura de *annealing*. Por otro lado, la disminución de este parámetro a consecuencia de la degradación también es bastante alta.

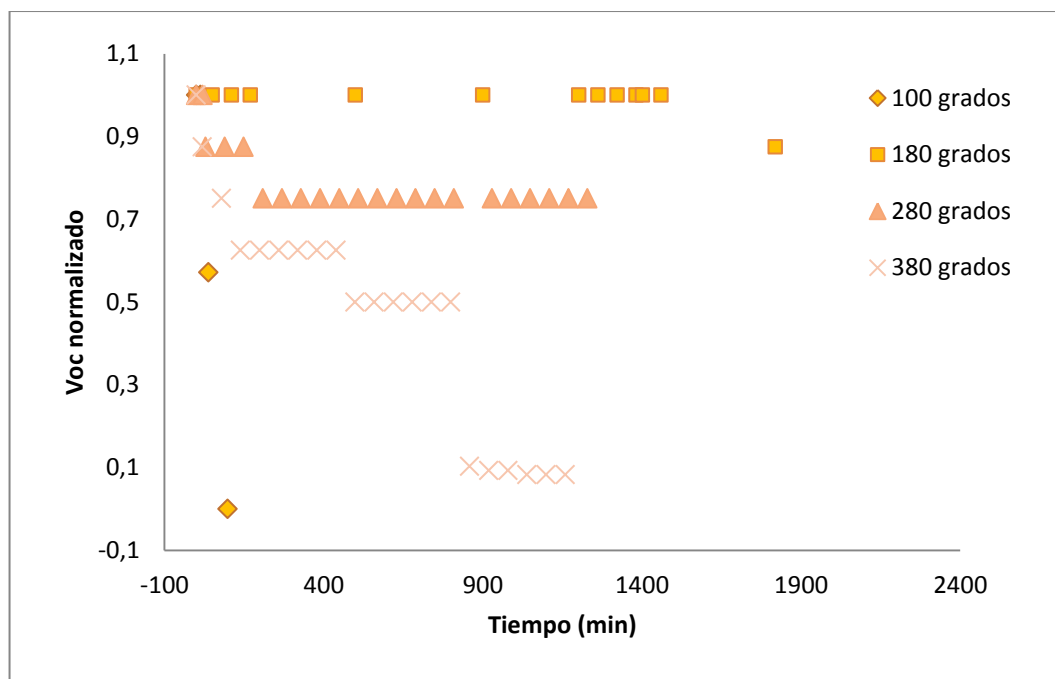


**Figura 34:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

### 4.1.4. EVOLUCIÓN DEL VOLTAJE A CIRCUITO ABIERTO

En el caso del voltaje a circuito abierto, las diferencias entre las curvas de degradación a las distintas temperaturas son más significativas que para otros parámetros de las células.

Como se puede observar en la figura 35, el dispositivo fabricado a 180 grados experimenta una disminución del voltaje a circuito abierto mucho menor que en el resto de casos. Esta diferencia respecto a las otras temperaturas de *annealing*, podría ser uno de los factores por los que en primera instancia las células a 180 grados resultan con una mayor estabilidad.



**Figura 35:** Evolución del voltaje a circuito abierto para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

#### 4.1.5. CONCLUSIONES DE DEGRADACIÓN PARA DISTINTAS TEMPERATURAS DE ANNEALING DE LA CAPA DE ZnO

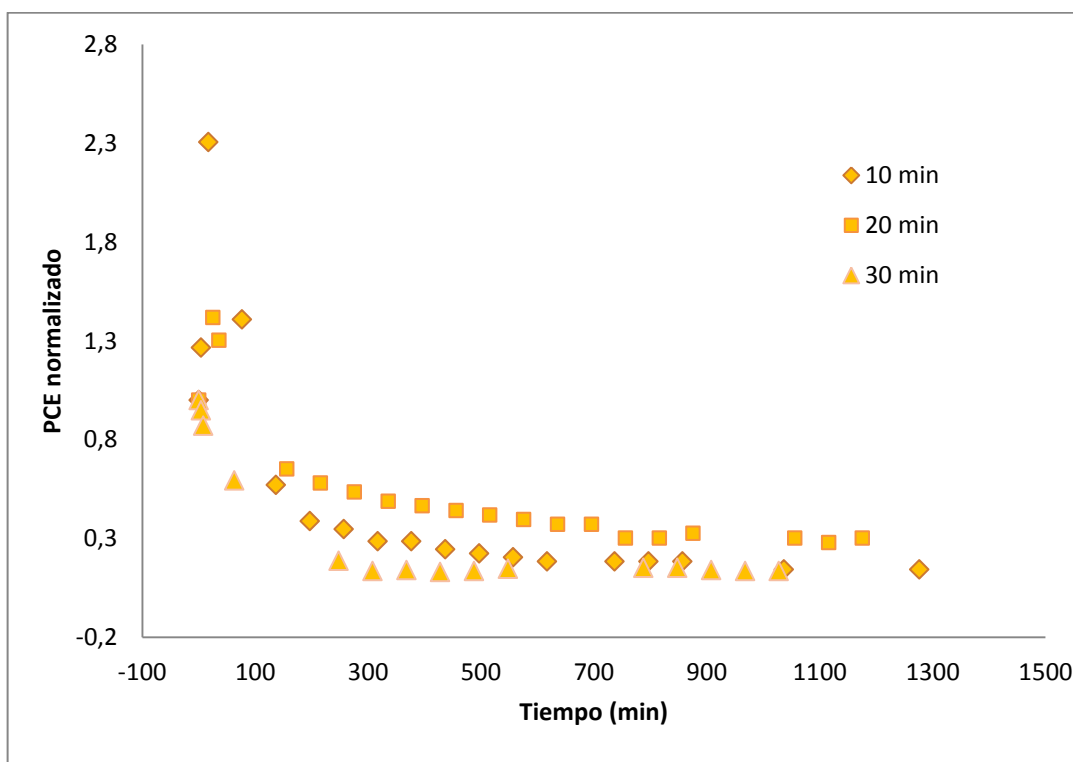
En todos los casos los parámetros de eficiencia, factor de llenado, densidad de corriente de cortocircuito y voltaje a circuito abierto se han visto afectados cuando la célula es sometida a condiciones de iluminación. Por otro lado, para las células objeto de estudio la disminución de estos parámetros es más significativa para el caso de la eficiencia y la densidad de corriente y menos significativa para el caso del factor de llenado y el voltaje a circuito abierto.

Respecto a la tendencia de las curvas de degradación para los distintos experimentos realizados, se podría decir a la vista de los resultados, que las distintas temperaturas de *annealing* sí influyen en la estabilidad de las células (siendo las células fabricadas a 180 grados las más estables y las fabricadas a 100 grados las menos) a falta de demostrar estos resultados en unas condiciones ambientales más controladas.

## 4.2. DEGRADACIÓN PARA DISTINTOS TIEMPOS DE ANNEALING DE LA CAPA ACTIVA

A continuación se evaluará si existen diferencias significativas en la evolución de la degradación en alguno de los parámetros de la célula para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

### 4.2.1. EVOLUCIÓN DE LA EFICIENCIA



**Figura 36:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

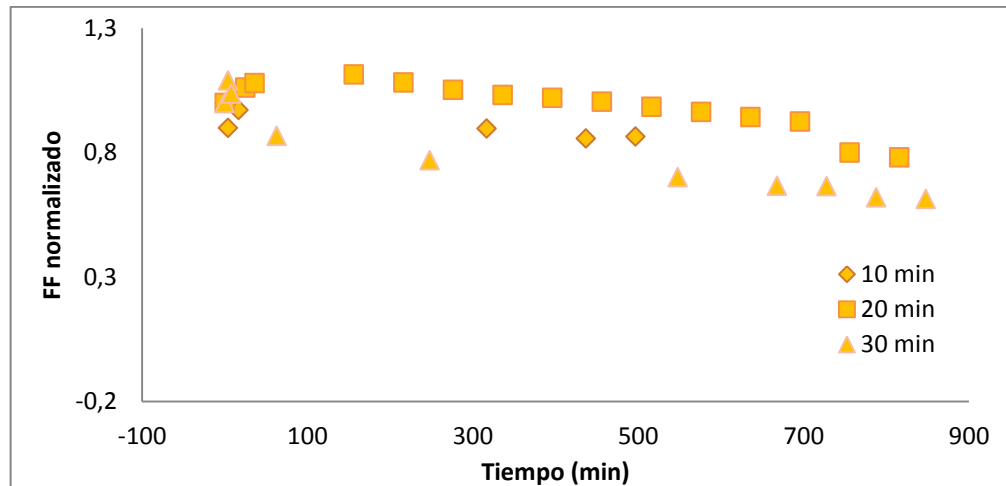
En el caso de la eficiencia para los distintos tiempos de *annealing* de la capa activa, también parece tener lugar una distinta tendencia en cuanto a la celeridad de la degradación de los dispositivos. Tal y como se observa en la figura 36 y la tabla 25, los dispositivos más estables son los fabricados con un tiempo de *annealing* de 20 minutos ya que son aquellos en los que se reporta tanto el mayor valor medio como el máximo T80.

|                        | Tiempo (min) |     |     |
|------------------------|--------------|-----|-----|
|                        | 10           | 20  | 30  |
| T80 (min) valor máximo | 121          | 163 | 114 |
| Valor medio            | 77           | 101 | 54  |
| Dispersión             | 43           | 58  | 33  |

**Tabla 25:** Valores del T80 para los distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

#### 4.2.2. EVOLUCIÓN DEL FACTOR DE LLENADO

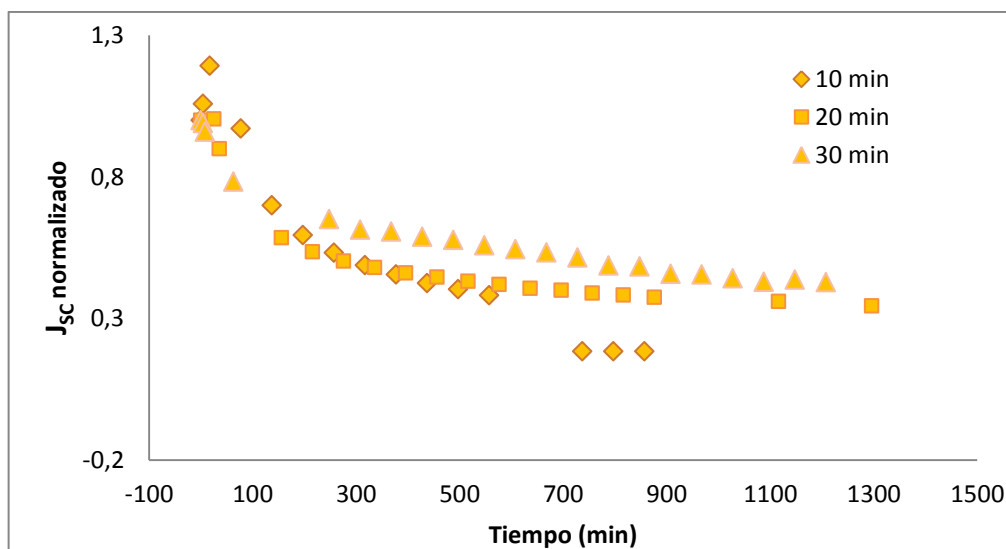
En cuanto al factor de llenado, su evolución sigue la misma tendencia que la eficiencia siendo la disminución de este factor más rápida para los dispositivos fabricados con 30 minutos de *annealing* de la capa activa y produciéndose la menor degradación en el caso de los fabricados con 20 minutos de *annealing*.



**Figura 37:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

#### 4.2.3. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO

En el caso de la densidad de corriente de cortocircuito, este parámetro no sigue la misma tendencia de degradación que la eficiencia y el factor de llenado, ya que como puede observarse en la figura 38, es el dispositivo fabricado con 30 minutos de *annealing* de la capa activa el que presenta una disminución más pausada de este parámetro y el de 10 minutos de *annealing* en el que más rápido disminuye.



**Figura 38:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

#### 4.2.4. EVOLUCIÓN DEL VOLTAJE A CIRCUITO ABIERTO

La evolución del voltaje a circuito abierto, a diferencia del resto de parámetros, no parece experimentar una degradación significativa a causa de las condiciones de iluminación. Si bien es cierto que sería necesario tomar más puntos de la curva IV para poder ratificar este comportamiento.

Por otro lado, la disminución de este parámetro bajo iluminación en el caso de los experimentos a distinta temperatura de *annealing* de la capa de ZnO, mostraban ya que a 180 grados el valor de este parámetro era prácticamente constante mientras a otras temperaturas no. Este hecho podría explicar porque no se ha producido degradación a distintos tiempos de *annealing* de la capa activa, ya que la temperatura que se tomó como estándar para la fabricación fue precisamente 180 grados.

#### 4.2.5. CONCLUSIONES DE DEGRADACIÓN PARA DISTINTOS TIEMPOS DE ANNEALING DE LA CAPA ACTIVA

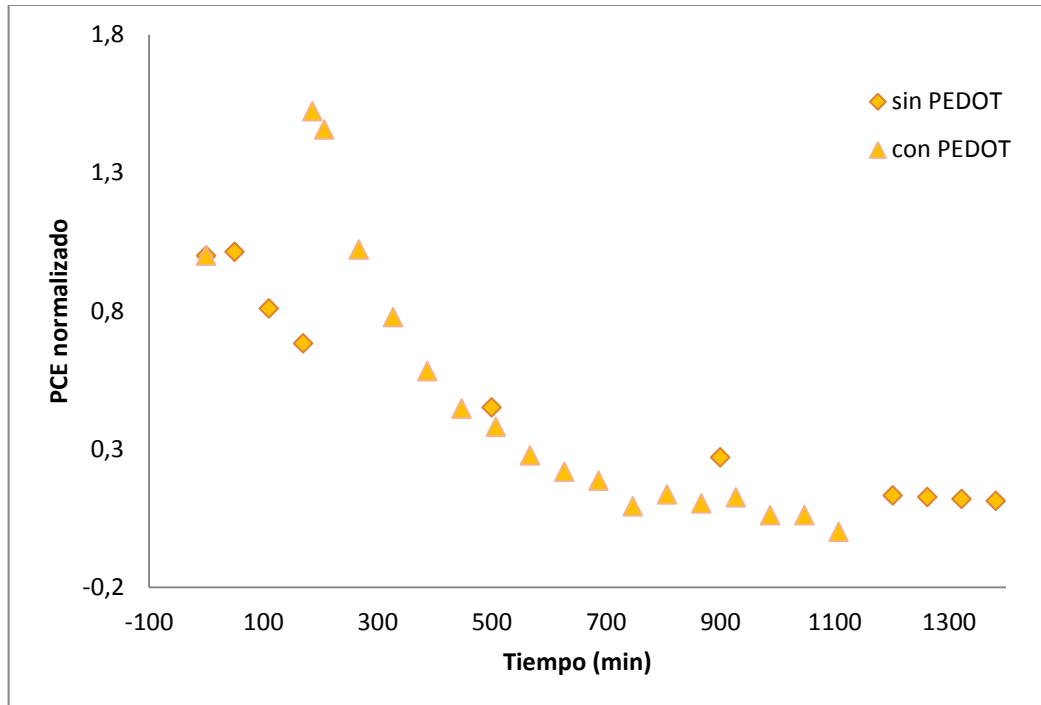
En todos los casos los parámetros de eficiencia, factor de llenado, densidad de corriente de cortocircuito se han visto afectados cuando la célula es sometida a condiciones de iluminación.

Por otro lado, al igual que en los experimentos realizados para el caso de la temperatura de *annealing* de ZnO, el factor de llenado resulta en una menor disminución con respecto a su valor inicial en comparación con la eficiencia o la densidad de corriente de cortocircuito. El  $V_{oc}$  en este caso, ha sido analizado y no se han producido cambios en este factor (como ya se ha comentado, seguramente por el hecho de que a 180 grados prácticamente no había cambio en este parámetro y ha sido la temperatura utilizada en estos experimentos).

En cuanto a los distintos tiempos de *annealing* de la capa activa nuevamente parecen afectar a la degradación de los dispositivos, encontrándose los mayores valores del T80 para un tiempo de *annealing* de 20 minutos y los menores para un tiempo de 30 minutos.

### 4.3. DEGRADACIÓN DE DISPOSITIVOS CON/SIN PEDOT: PSS

#### 4.3.1. EVOLUCIÓN DE LA EFICIENCIA



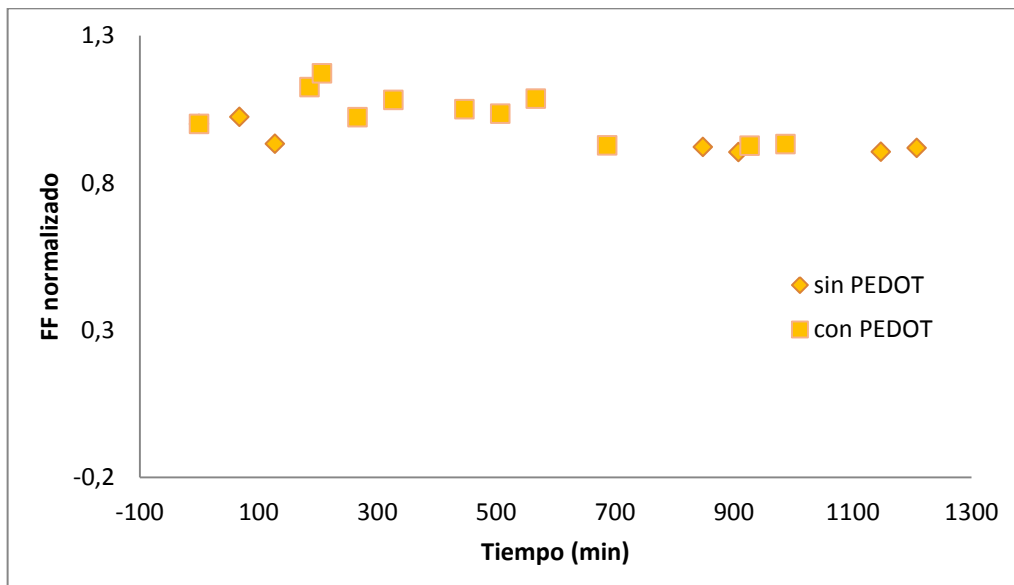
**Figura 39:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

|                        | Tiempo (min) |           |
|------------------------|--------------|-----------|
|                        | con PEDOT    | sin PEDOT |
| T80 (min) valor máximo | 321          | 114       |

**Tabla 26:** Valores del T80 para los dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

En este caso, analizando la curva de evolución de la eficiencia y teniendo en cuenta los valores de la tabla 26, puede observarse como en el dispositivo con PEDOT:PSS el tiempo que tarda en perder el 20% de su eficiencia es mayor que para el dispositivo sin PEDOT:PSS. Sin embargo, la curva de degradación del mismo acaba volviéndose más pronunciada, de manera que su pérdida total de eficiencia tiene lugar antes.

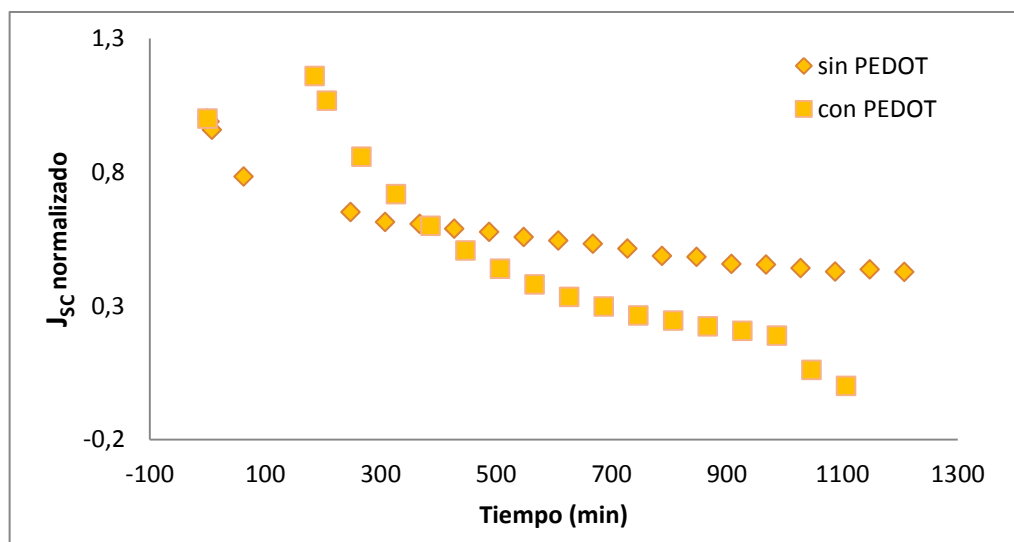
#### 4.3.2. EVOLUCIÓN DEL FACTOR DE LLENADO



**Figura 40:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

El factor de llenado, tal y como se observa en la figura 40, muestra en los casos de estudio una pérdida respecto al valor inicial relativamente leve y un comportamiento similar entre los dispositivos fabricados con o sin PEDOT:PSS.

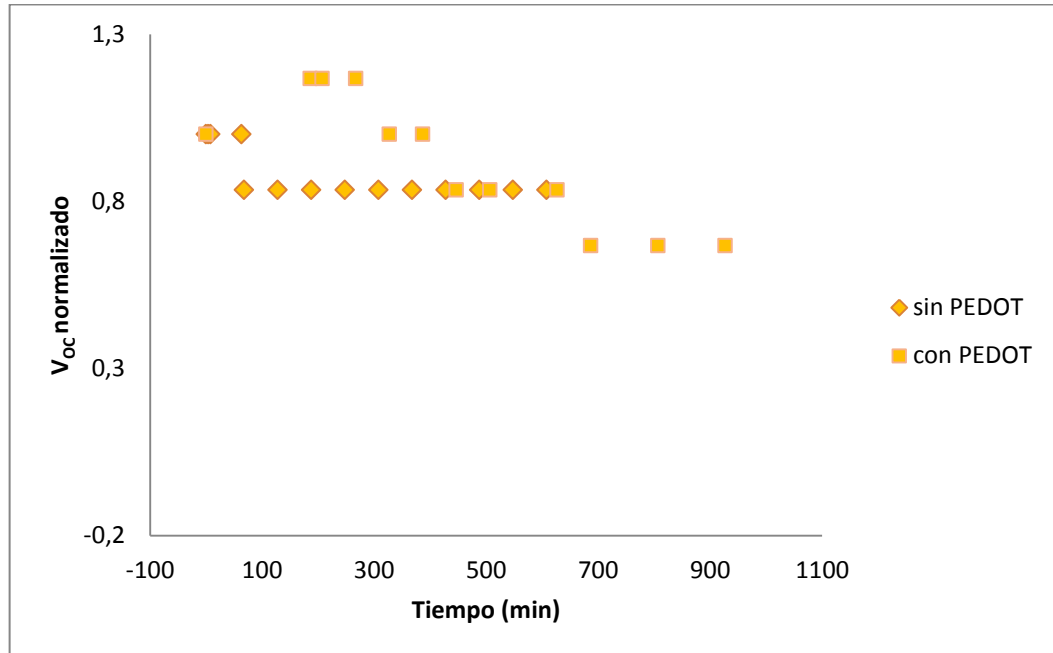
#### 4.3.3. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO



**Figura 41:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

En el caso de la densidad de corriente de cortocircuito, la curva de evolución de este parámetro sigue una tendencia similar a la mostrada en el caso de la eficiencia ya que aunque es mayor la densidad de corriente de cortocircuito en el caso del dispositivo fabricado con PEDOT:PSS en un primer momento después su degradación se vuelve más acelerada.

#### 4.3.4. EVOLUCIÓN DEL VOLTAJE A CIRCUITO ABIERTO



**Figura 42:** Evolución del voltaje a circuito abierto para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

#### 4.3.5. CONCLUSIONES DE DEGRADACIÓN PARA DISPOSITIVOS FABRICADOS CON/SIN PEDOT:PSS

Según los resultados obtenidos, en primera instancia se podría decir que la disminución de los parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  Y PCE para los dispositivos fabricados con la capa de PEDOT:PSS es más rápida que para los fabricados sin esta capa, mientras que el factor de llenado muestra un comportamiento similar para ambos dispositivos. En cualquier caso, como ya se ha comentado anteriormente sería necesario estudiar la homogeneidad de la capa de PEDOT:PSS depositada sobre la capa activa (dados los problemas que reporta este compuesto en cuanto a la deposición debido a su naturaleza hidrofílica) y realizar más análisis de degradación de estos dispositivos ya que el número de experimentos realizados fue significativamente menor que los realizados sin capa de PEDOT:PSS.

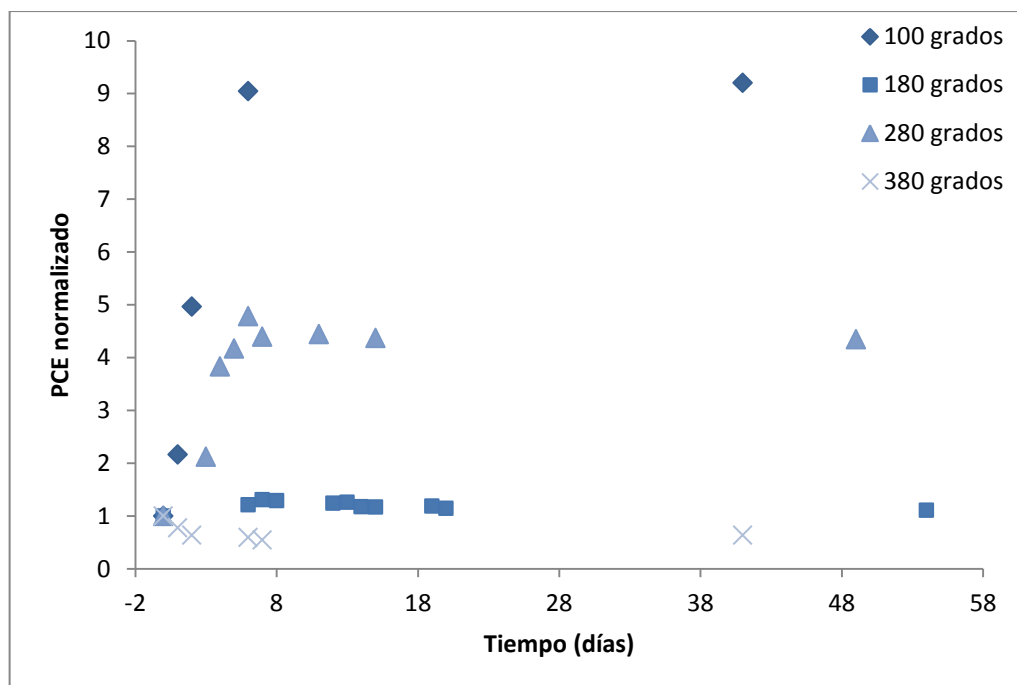


## 5. DEGRADACIÓN EN OSCURIDAD

Para comparar la degradación que sufren los dispositivos en condiciones de iluminación y oscuridad, se realizaron pruebas de caracterización diarias a distintas células almacenadas en oscuridad. A continuación se muestran los valores normalizados del  $P_{CE}$ ,  $J_{SC}$  y FF para cada uno de los experimentos:

### 5.1. DEGRADACIÓN PARA DISTINTAS TEMPERATURAS DE ANNEALING DE LA CAPA DE ZnO

#### 5.1.1. EVOLUCIÓN DE LA EFICIENCIA



**Figura 43:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

Como se puede ver en la figura 43, al contrario que en el caso de someter las células a iluminación, el almacenamiento de las mismas en condiciones de oscuridad no sólo no provoca una disminución de la eficiencia sino que en numerosos casos este parámetro presenta una mejora respecto al valor inicial.

Cabe destacar el gran aumento de eficiencia que han sufrido en este caso las células fabricadas a 100 y a 280 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO.

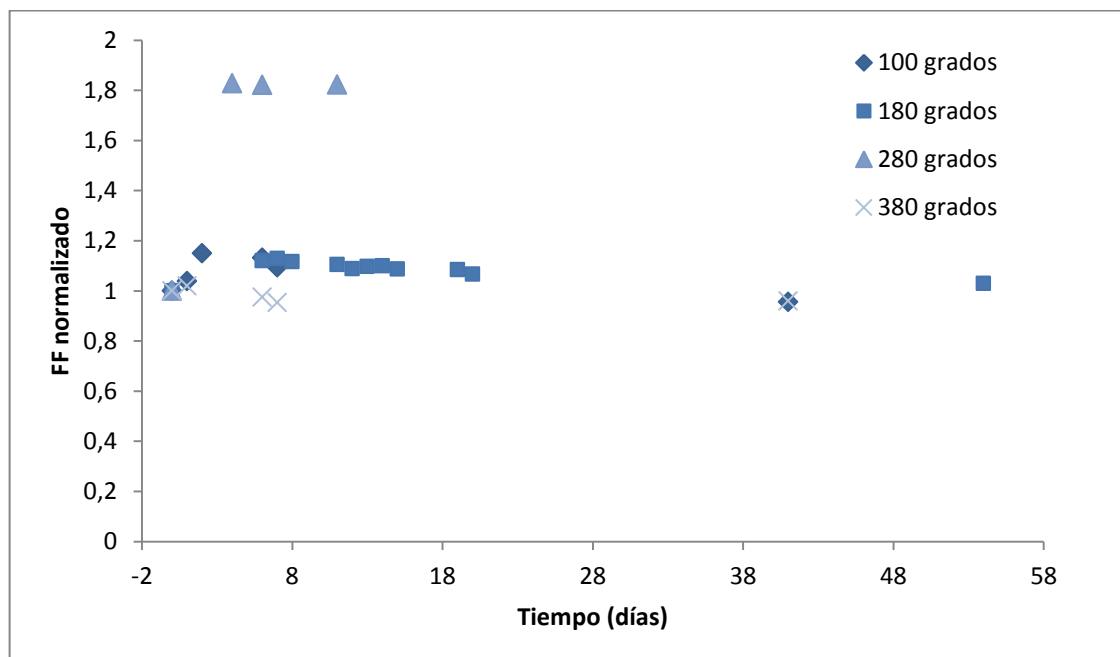
|            |        |                                 |      |      |      |      |      |      |
|------------|--------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 100 grados | Caso 1 | Eficiencia                      | 1,57 | 2,54 | 3,21 | 3,26 | 3,33 | 2,94 |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0    | 1    | 2    | 6    | 7    | 49   |
|            | Caso 2 | Eficiencia                      | 0,25 | 0,54 | 1,24 | 2,26 | 2,26 | 2,3  |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0    | 1    | 2    | 6    | 7    | 49   |

**Tabla 27:** Eficiencia de células fabricadas a 100 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

|            |                                 |      |      |      |      |      |     |      |      |      |
|------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| 180 grados | Eficiencia                      | 0,41 | 0,87 | 1,57 | 1,71 | 1,96 | 1,8 | 1,82 | 1,79 | 1,78 |
|            | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7   | 11   | 15   | 49   |

**Tabla 28:** Eficiencia de células fabricadas a 180 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

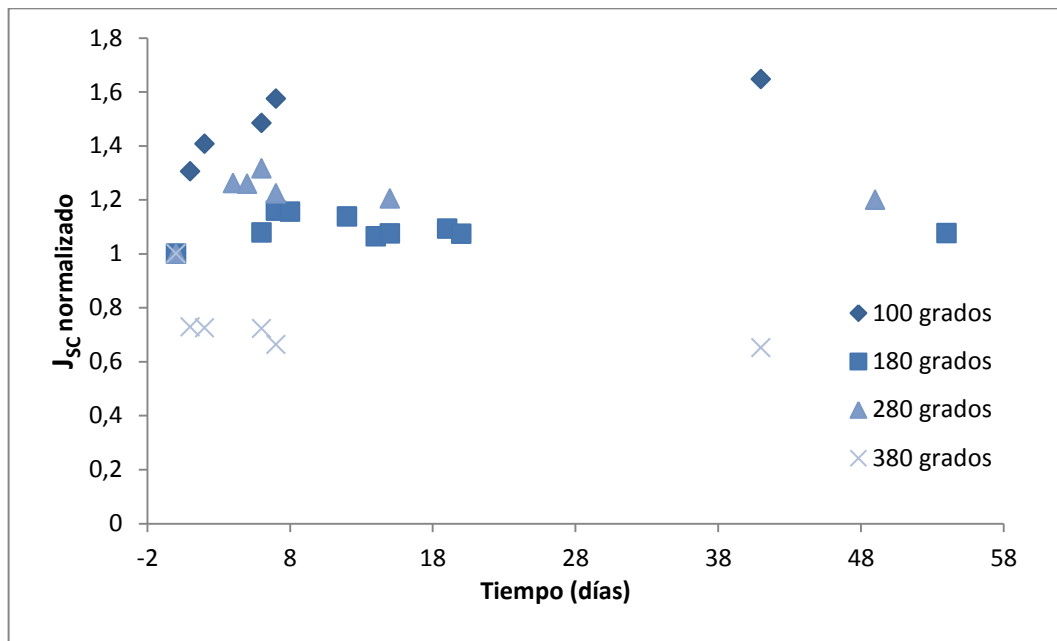
### 5.1.2. EVOLUCIÓN DEL FACTOR DE LLENADO



**Figura 44:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

Al igual que en el caso de la eficiencia, como se puede ver en la figura 44, no se reportan pérdidas en el factor de llenado a consecuencia del almacenamiento en oscuridad sino mejoras. Todas las células fabricadas a las distintas temperaturas mejoran este parámetro al inicio de su periodo de almacenamiento y después se mantienen constantes o tienen una leve disminución. Por otro lado, la principal mejora se produce de nuevo en la célula fabricada a 280 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO.

### 5.1.3. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO



**Figura 45:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

Como se puede ver en la figura 45 y al igual que en el resto de parámetros, la densidad de corriente de cortocircuito no se ve afectada negativamente por el almacenamiento en oscuridad.

### 5.1.4. EVOLUCIÓN DEL VOLTAJE A CIRCUITO ABIERTO

De nuevo en el caso del voltaje a circuito abierto, no se observa ninguna disminución de este parámetro bajo condiciones de oscuridad. Tras 49 días el  $V_{OC}$  se mantiene constante en todos los casos.

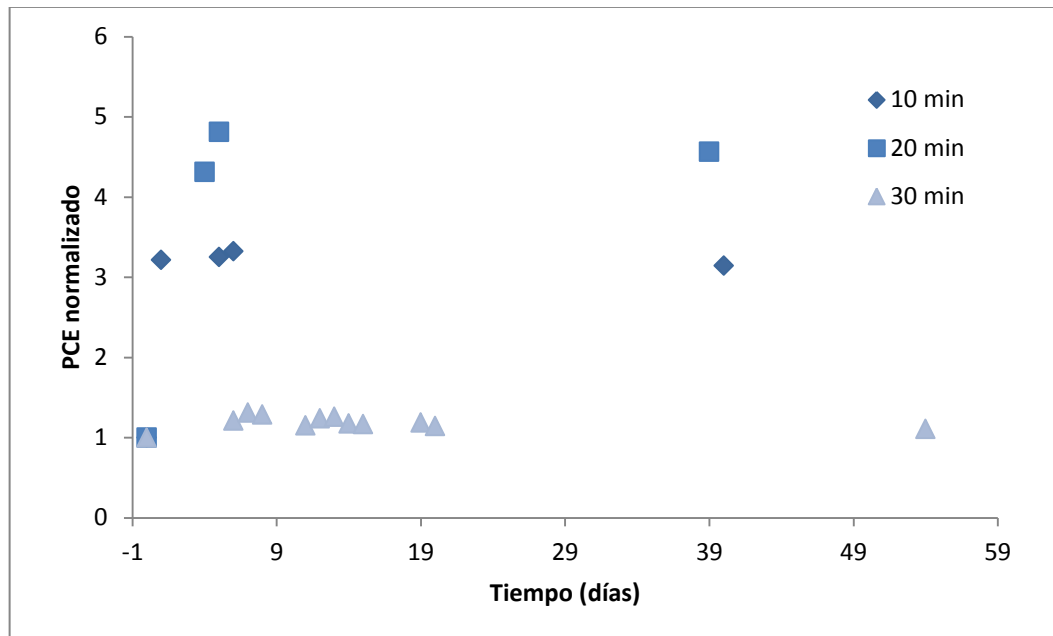
### 5.1.5. CONCLUSIONES DE DEGRADACIÓN PARA DISTINTAS TEMPERATURAS DE ANNEALING DE LA CAPA DE ZnO

Tras realizar las pruebas de degradación en OSCs invertidas, se puede estipular que el almacenamiento en oscuridad de las mismas no provoca un detrimento en su funcionamiento. Para todos los parámetros se reportan leves mejoras al inicio de su almacenamiento y después una constancia en el tiempo tras 49 días almacenados.

Por otro lado, las células que mayores mejoras han presentado tras su almacenamiento en oscuridad son las fabricadas a 280 y a 100 grados.

## 5.2. DEGRADACIÓN PARA DISTINTOS TIEMPOS DE ANNEALING DE LA CAPA ACTIVA

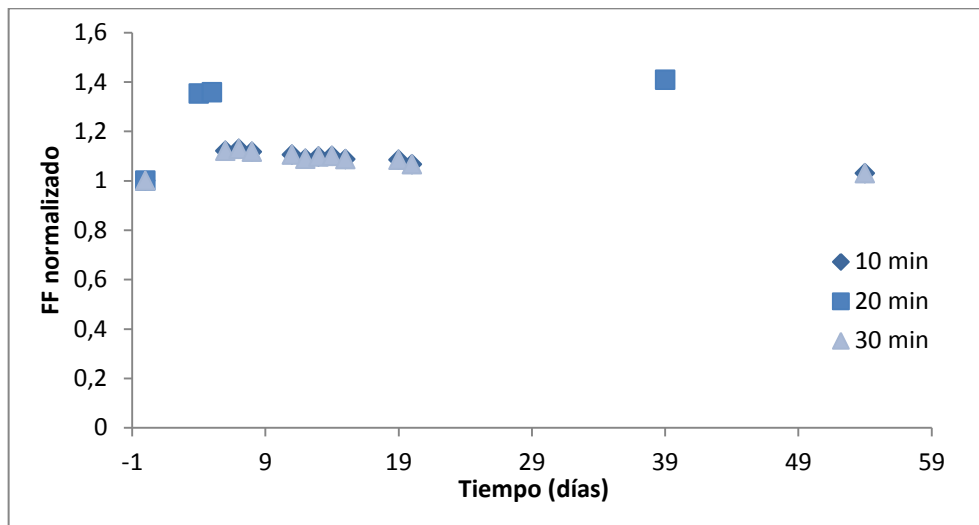
### 5.2.1. EVOLUCIÓN DE LA EFICIENCIA



**Figura 46:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

Tal y como se muestra en la figura 46, para todos los tiempos de *annealing*, de nuevo se produce una leve mejora de la eficiencia al comienzo del almacenamiento seguido de una constancia de este parámetro en el tiempo tras 49 días. Las principales mejoras se producen para el dispositivo fabricado con tiempo de *annealing* de la capa activa de 20 minutos, seguido del de 10 minutos y por último el de 30 minutos.

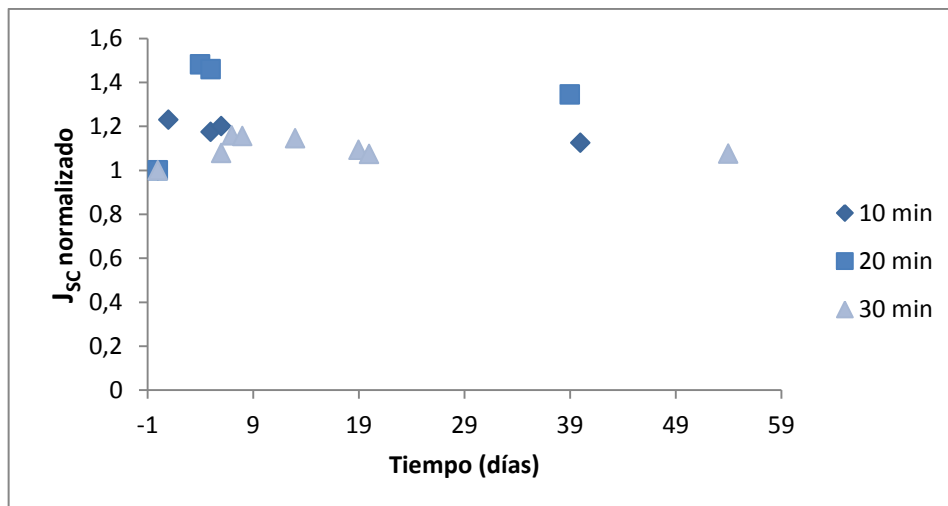
### 5.2.2. EVOLUCIÓN DEL FACTOR DE LLENADO



**Figura 47:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

Al igual que en el caso de la eficiencia, se produce una leve mejora del parámetro al comienzo del almacenamiento y una constancia del mismo en el tiempo (figura 47). La principal mejora se vuelve a ver en el dispositivo fabricado con 20 minutos de *annealing* de la capa activa.

### 5.2.3. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO



**Figura 48:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

En el caso de la densidad de corriente de cortocircuito, como se observa en la figura 48, se produce una mejora de este parámetro al comienzo del almacenamiento para todos los tiempos de *annealing* de la capa activa y un trivial descenso del mismo tras un cierto período en oscuridad.

#### 5.2.4. EVOLUCIÓN DEL VOLTAJE A CIRCUITO ABIERTO

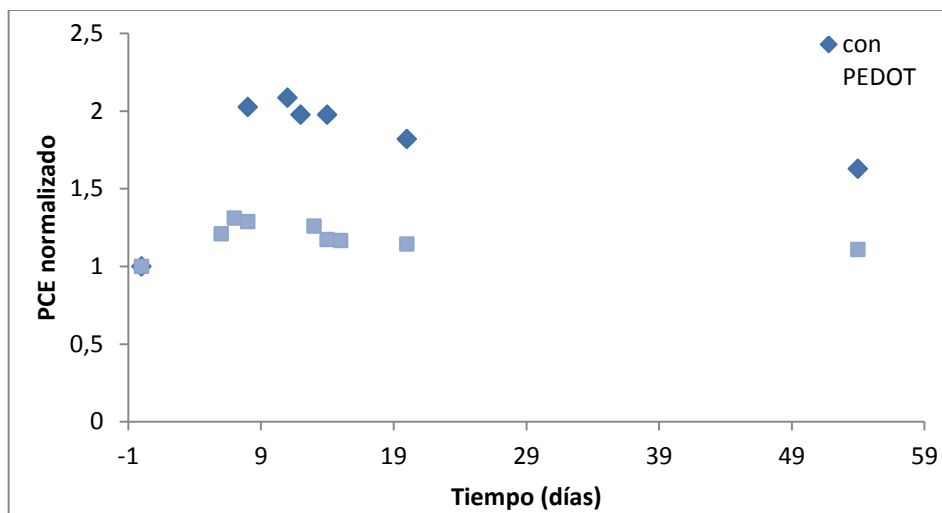
El  $V_{oc}$  en cambio, se mantiene constante en el tiempo tras 49 días de almacenamiento para todos los tiempos de *annealing* de la capa activa.

#### 5.2.5. CONCLUSIONES DE DEGRADACIÓN PARA DISTINTOS TIEMPOS DE ANNEALING DE LA CAPA ACTIVA

Tras realizar las pruebas de degradación para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa, se vuelve a corroborar que el almacenamiento en oscuridad de las células fabricadas no ha producido el deterioro de los dispositivos. Por otro lado, se puede observar también una diferencia en el comportamiento de los dispositivos según el tiempo de *annealing* con el que han sido fabricados, encontrándose los mejores resultados para las células fabricadas con 20 minutos de *annealing*, seguidas de las de 10 minutos y por último las de 30 minutos.

## 5.3. DEGRADACIÓN DE DISPOSITIVOS CON/SIN PEDOT:PSS

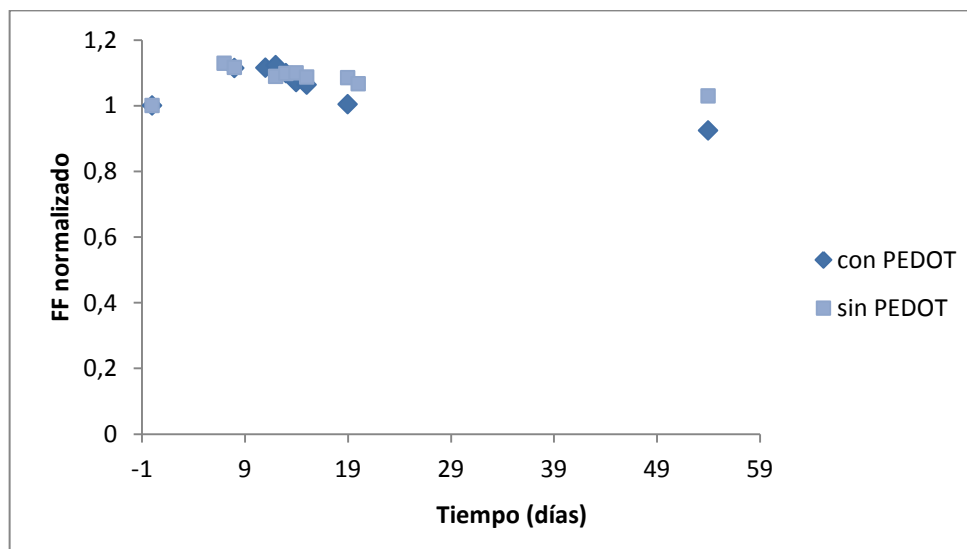
### 5.3.1. EVOLUCIÓN DE LA EFICIENCIA



**Figura 49:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

Al igual que en el resto de experimentos el almacenamiento en oscuridad provoca una leve mejora de la eficiencia, seguida de una constancia y un leve detrimento. En este caso, como se puede ver en la figura, la principal mejora se da para el caso del dispositivo con capa de PEDOT:PSS.

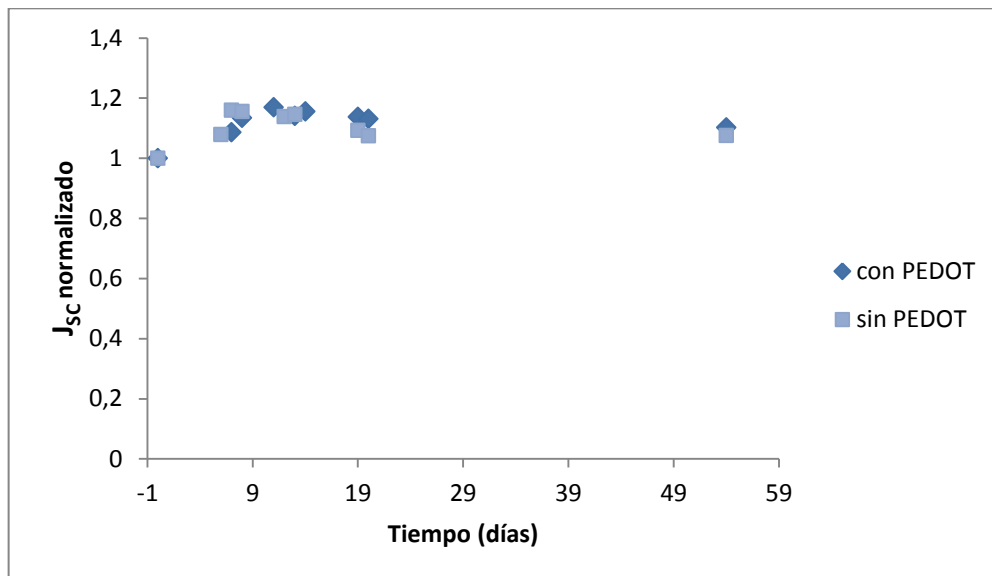
### 5.3.2. EVOLUCIÓN DEL FACTOR DE LLENADO



**Figura 50:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

En este caso, el factor de llenado experimenta una leve disminución para el caso del dispositivo fabricado con PEDOT:PSS, mientras el valor del factor de llenado en el dispositivo sin PEDOT:PSS permanece superior al valor inicial de medida.

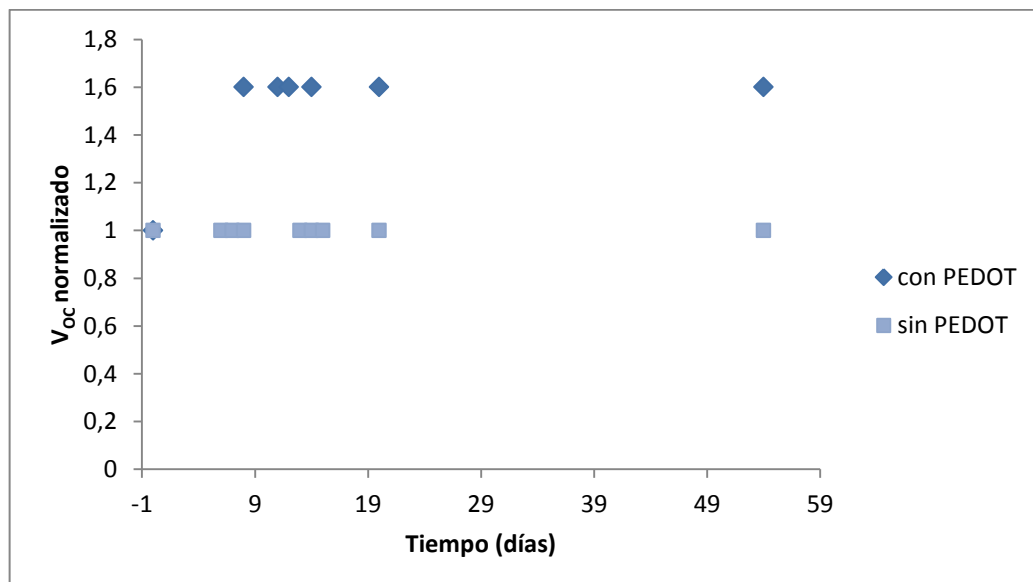
### 5.3.3. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTOCIRCUITO



**Figura 51:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

Las curvas de evolución de la densidad de corriente de cortocircuito muestran un comportamiento similar para ambos dispositivos y tras 49 días el valor de este parámetro sigue teniendo un valor por encima del que se midió inicialmente.

### 5.3.4. EVOLUCIÓN DEL VOLTAJE A CIRCUITO ABIERTO



**Figura 52:** Evolución del voltaje a circuito abierto para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

En este caso el voltaje a circuito abierto experimenta una mejora para el dispositivo fabricado con PEDOT:PSS que permanece constante tras su almacenamiento, mientras en el dispositivo sin PEDOT:PSS se mantiene en todo momento en su valor inicial.



### 5.3.5. CONCLUSIONES DE DEGRADACIÓN PARA DISPOSITIVOS FABRICADOS CON/SIN PEDOT: PSS

Tanto los dispositivos fabricados con PEDOT:PSS como los fabricados sin dicha capa, se mantienen estables en el tiempo en condiciones de almacenamiento en oscuridad. Para el caso de los dispositivos fabricados con PEDOT:PSS se produce un aumento mayor del  $V_{OC}$  Y PCE que en los fabricados sin PEDOT:PSS, mientras que la densidad de corriente de cortocircuito muestra un comportamiento muy similar entre ambos dispositivos y el FF se ve levemente reducido para el caso del dispositivo con capa de PEDOT:PSS.

## 5.4. DEGRADACIÓN DE DISPOSITIVOS EN ARQUITECTURA ESTÁNDAR

Tras los buenos resultados en términos de estabilidad reportados por las OSCs invertidas durante el almacenamiento en oscuridad, otro factor interesante a analizar es si este mismo hecho ocurre para el caso de las OSCs en arquitectura estándar.

Para poder analizar la influencia de la degradación en oscuridad de las mismas y poder comparar su comportamiento respecto a las invertidas, en las siguientes figuras se muestran las curvas de evolución de los parámetros PCE, FF,  $J_{SC}$  y  $V_{OC}$  para cada una de las mismas medidos tras 7 días de almacenamiento en oscuridad. Cabe señalar que la OSC estándar objeto de estudio fue almacenada en vacío, mientras que la OSC invertida se almacenó en una caja cerrada.

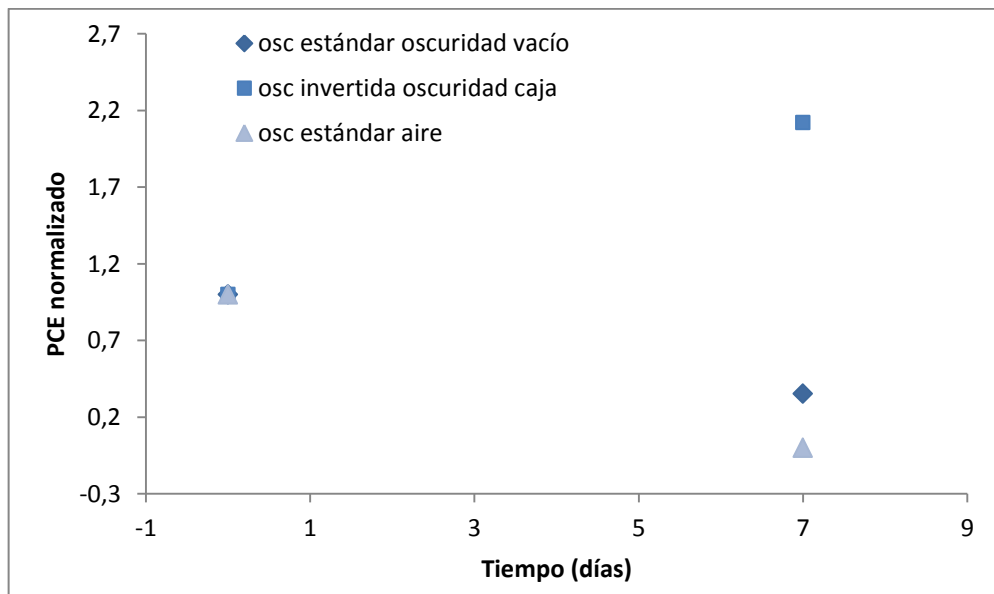


Figura 53: Evolución de la eficiencia para células en arquitectura estándar e invertida

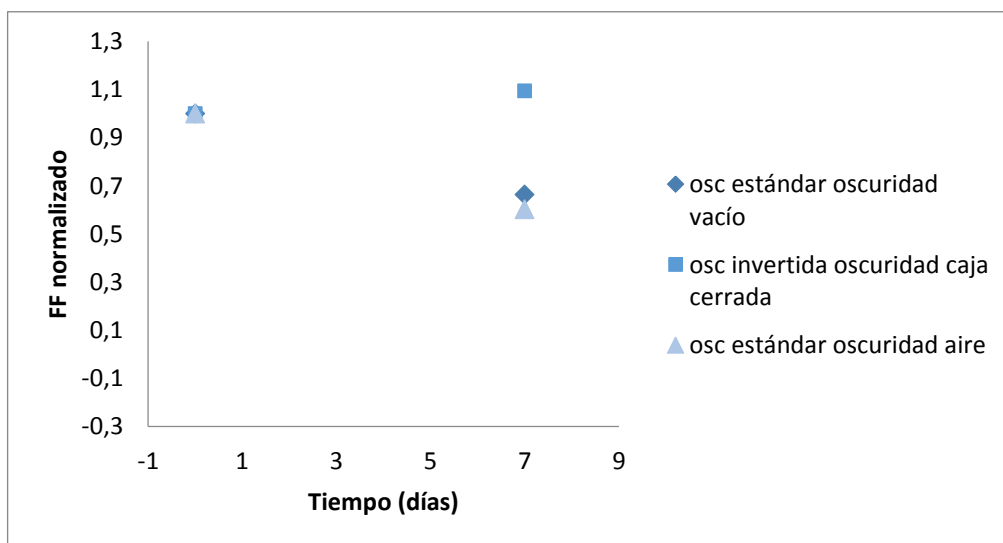
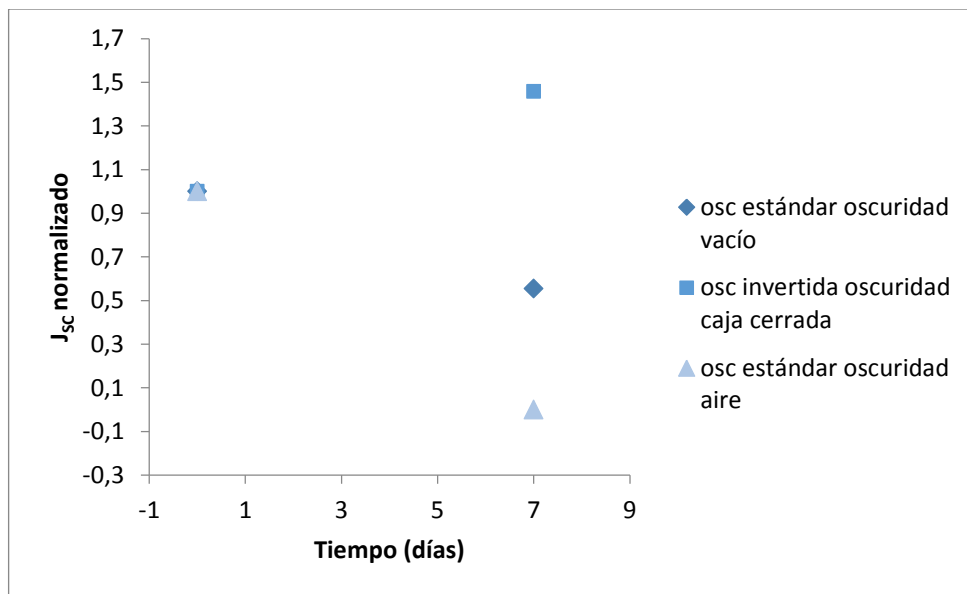
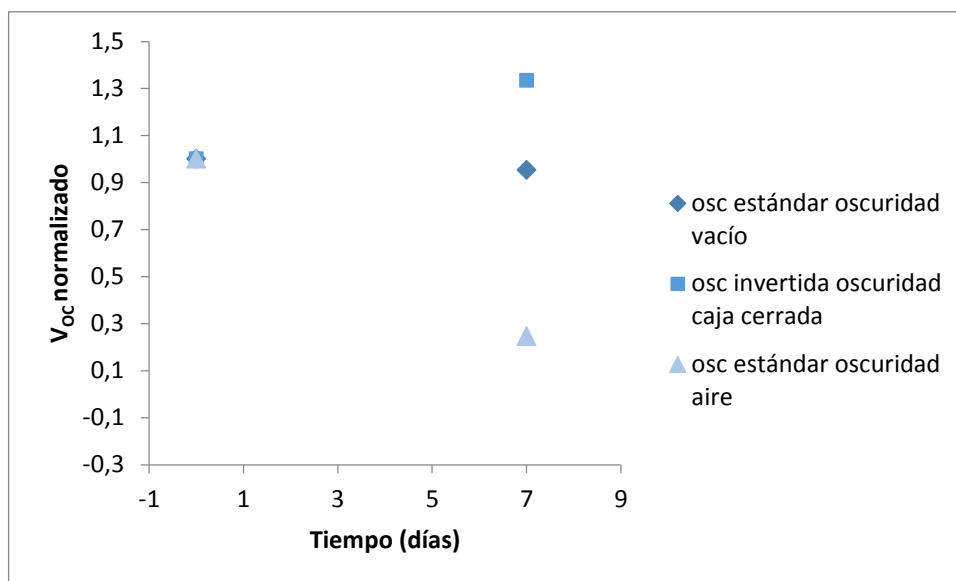


Figura 54: Evolución del factor de llenado para células en arquitectura estándar e invertida



**Figura 55:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para células en arquitectura estándar e invertida



**Figura 56:** Evolución del voltaje a circuito abierto para células en arquitectura estándar e invertida

Como se puede observar en las gráficas anteriores, todos los parámetros de la célula en arquitectura estándar han mostrado un detrimento de los mismos tras sólo 7 días de almacenamiento en oscuridad. En contraposición, en la célula en arquitectura invertida no sólo no se produce un detrimento del funcionamiento sino que para el periodo estudiado se produce una mejora de todos los parámetros.

En la tabla 29, se recogen las pérdidas y ganancias experimentadas en % la célula estándar (en vacío) y en la célula invertida:

|           | PCE   | FF   | $J_{sc}$ | $V_{oc}$ |
|-----------|-------|------|----------|----------|
| estándar  | ↓65%  | ↓35% | ↓45%     | ↓5%      |
| invertida | ↑110% | ↑10% | ↑45%     | ↑30%     |

**Tabla 29:** Comparación de la degradación en oscuridad para células en arquitectura estándar e invertida

Por tanto a la vista de estos resultados, se puede estipular que tal y como se reporta en la bibliografía la estabilidad de las OSCs invertidas es muy superior a las fabricadas en arquitectura estándar.

## 5.5. MEJORAS DEL FUNCIONAMIENTO DE LAS CÉLULAS INVERTIDAS EN CONDICIONES DE OSCURIDAD

Como ya se ha señalado en apartados anteriores, un fenómeno a destacar ocurrido durante los experimentos de degradación de células invertidas fue la mejora de los parámetros en el tiempo en condiciones de oscuridad en una caja cerrada. Este hecho es de vital importancia, ya que además de la degradación fotoquímica irreversible que tiene lugar en las OSCs existen otros mecanismos de degradación que podrían ser reversibles.

Así lo puntualizan Krebs y colaboradores en algunos artículos en los que varias células (encapsuladas y no encapsuladas) muestran un comportamiento de recuperación del  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  tras pasar un tiempo en oscuridad después de funcionar bajo iluminación<sup>30 31</sup>.

Para analizar en mayor profundidad la mejora del funcionamiento de los dispositivos en oscuridad, a continuación se muestran todas las células que sufrieron una mejora tras su almacenamiento en oscuridad.

- **Experimentos a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO**

|            |        |                                 | Valor inicial | Valor máximo |
|------------|--------|---------------------------------|---------------|--------------|
| 100 grados | Caso 1 | Eficiencia (%)                  | 1,57          | 3,33         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 7            |
|            | Caso 2 | Eficiencia (%)                  | 0,25          | 2,26         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 6            |

**Tabla 30:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad a 100 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

|            |        |                                 | Valor inicial | Valor máximo |
|------------|--------|---------------------------------|---------------|--------------|
| 180 grados | Caso 1 | Eficiencia (%)                  | 1,77          | 1,97         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 1            |
|            | Caso 2 | Eficiencia (%)                  | 1,73          | 1,84         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 1            |
|            | Caso 3 | Eficiencia (%)                  | 1,39          | 1,82         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 7            |
|            | Caso 4 | Eficiencia (%)                  | 1,18          | 1,51         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 7            |
|            | Caso 5 | Eficiencia (%)                  | 1             | 1,31         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 7            |

**Tabla 31:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad a 180 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

|            |        |                                 | Valor inicial | Valor máximo |
|------------|--------|---------------------------------|---------------|--------------|
| 280 grados | Caso 1 | Eficiencia                      | 2,18          | 2,64         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 3            |
|            | Caso 2 | Eficiencia                      | 0,41          | 1,96         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 6            |

**Tabla 32:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad a 280 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

|            |        |                                 | Valor inicial | Valor máximo |
|------------|--------|---------------------------------|---------------|--------------|
| 380 grados | Caso 1 | Eficiencia                      | 0,99          | 1,27         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 1            |
|            | Caso 2 | Eficiencia                      | 0,31          | 1,97         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 1            |
|            | Caso 3 | Eficiencia                      | 0,26          | 0,78         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 1            |
|            | Caso 4 | Eficiencia                      | 0,21          | 0,94         |
|            |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 1            |

**Tabla 33:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad a 380 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

- **Experimentos a distintos tiempos de *annealing* de la capa activa**

|        |        |                                 | Valor inicial | Valor máximo |
|--------|--------|---------------------------------|---------------|--------------|
| 10 min | Caso 1 | Eficiencia                      | 0,56          | 1,86         |
|        |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 6            |
|        | Caso 2 | Eficiencia                      | 0,77          | 2,07         |
|        |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 5            |
|        | Caso 3 | Eficiencia                      | 0,74          | 1,34         |
|        |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0             | 5            |

**Tabla 34:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad con 10 minutos de *annealing* de la capa activa

|        |        | Valor inicial                   | Valor máximo |      |
|--------|--------|---------------------------------|--------------|------|
| 20 min | Caso 1 | Eficiencia                      | 1,19         | 1,42 |
|        |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0            | 4    |
|        | Caso 2 | Eficiencia                      | 0,32         | 1,54 |
|        |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0            | 5    |
|        | Caso 3 | Eficiencia                      | 0,3          | 1,61 |
|        |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0            | 4    |

**Tabla 35:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad con 20 minutos de *annealing* de la capa activa

- Experimentos con/sin PEDOT:PSS

|               |        | Valor inicial                   | Valor máximo |      |
|---------------|--------|---------------------------------|--------------|------|
| con PEDOT:PSS | Caso 1 | Eficiencia                      | 0,83         | 1,73 |
|               |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0            | 11   |
|               | Caso 2 | Eficiencia                      | 0,69         | 1,67 |
|               |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0            | 19   |
|               | Caso 3 | Eficiencia                      | 0,38         | 1,38 |
|               |        | Tiempo de almacenamiento (Días) | 0            | 6    |

**Tabla 36:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad con PEDOT:PSS

Como se puede observar en la tabla 37, la mejora de la eficiencia en los dispositivos invertidos en condiciones de oscuridad no se trata de casos aislados sino que repite con asiduidad. En la siguiente tabla se recoge el número exacto de casos en los que ha tenido lugar:

| Experimentos                       | Variable         | % de células que mejoran en oscuridad |
|------------------------------------|------------------|---------------------------------------|
| Temperatura de annealing capa ZnO  | Temperatura (°C) |                                       |
|                                    | 100              | 2/2 (100%)                            |
|                                    | 180              | 5/8 (64.5%)                           |
|                                    | 280              | 2/2 (100%)                            |
| Tiempo de de annealing capa activa | 380              | 4/8 (50%)                             |
|                                    | Tiempo (min)     |                                       |
|                                    | 10               | 3/3 (100%)                            |
| PEDOT:PSS                          | 20               | 3/3 (100%)                            |
|                                    | PEDOT:PSS        |                                       |
|                                    | con PEDOT:PSS    | 3/3 (100%)                            |

**Tabla 37:** Porcentaje de experimentos con mejora de la eficiencia en oscuridad

En términos generales, la mejora se produjo en 22 experimentos de los 29 realizados lo que corresponde a un 76% del total.

A pesar de que es posible un error en las medidas iniciales debido a un mal contacto con los electrodos, teniendo en cuenta el número de casos en los que se produce la mejora y la evolución de aumento de eficiencia con el paso del tiempo que siguen las células, hace pensar que la mejora no es debida a un error en la toma de medidas sino a que las condiciones de almacenamiento en las que se encontraban resultaron favorables para el mejor funcionamiento. Además, otro factor que se repite en numerosos casos es que el valor máximo de eficiencia se reporta para un almacenamiento de entre 4-7 días, a excepción de las células a 380 grados que sólo se mantuvieron un día en oscuridad por lo que no es posible comparar y las células con PEDOT:PSS que parecen encontrar el valor máximo tras un mayor tiempo en oscuridad que varía en los casos estudiados desde los 6 hasta los 19 días.

Por otro lado, si se tienen en cuenta los valores iniciales y máximos para los distintos experimentos, las principales mejoras en oscuridad se producen para el caso de 100 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO y respecto al tiempo de *annealing* de la capa activa para el caso de 20 minutos. Por otra parte, los experimentos realizados con PEDOT:PSS también aumentan bastante su eficiencia en oscuridad aunque con la salvedad de que parecen ser necesarios un mayor número de días para obtener los valores máximos.

Dada esta mejora de la eficiencia en oscuridad, la duda que se plantea es si los mejores resultados para cada experimento son los mismos que los descritos cuando sólo se habían tomado en cuenta los valores iniciales. Por ello, en las tablas 38,39 y 40 se presentan los máximos valores de eficiencia obtenidos independientemente de si han sido o no reportados en oscuridad:

| Temperatura (°C)        | 100 | 180 | 280 | 380 |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Máximo PCE obtenido (%) | 3,3 | 2,6 | 2,6 | 1,3 |

**Tabla 38:** Mejores resultados de eficiencia según la temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

| Tiempo <i>annealing</i> (min) | 10  | 20  | 30  |
|-------------------------------|-----|-----|-----|
| Máximo PCE obtenido (%)       | 2,1 | 2,1 | 2,6 |

**Tabla 39:** Mejores resultados de eficiencia según el tiempo de *annealing* de la capa activa



| PEDOT                   | con PEDOT | sin PEDOT |
|-------------------------|-----------|-----------|
| PCE máximo obtenido (%) | 1,8       | 2,6       |

**Tabla 40:** Mejores resultados de eficiencia para dispositivos con/sin PEDOT:PSS

Una vez analizados estos datos, la única diferencia sustancial que se observa es para el caso de las distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO, ya que el PCE máximo obtenido ahora es para la temperatura de 100 grados en vez de para la de 180 grados con motivo del gran aumento de eficiencia que han sufrido las células fabricadas a 100 grados.



## **IV. CONCLUSIONES**

Tras largo camino de estudio, las eficiencias reportadas en los últimos años en OSCs comienzan a ser esperanzadoras para la comercialización de esta tecnología limpia y de bajo coste. Sin embargo, los retos principales a superar actualmente se encuentran en una mejora de la estabilidad y en la transformación hacia sistemas más orientados en la producción a gran escala.

Las grandes diferencias de estabilidad entre OSCs convencionales y en configuración invertida parecen predecir que el uso de la arquitectura invertida seguirá creciendo y que es necesario seguir trabajando en su estudio para mejorar su eficiencia y llegar a un mayor entendimiento sobre los principales procesos de degradación que tienen lugar en las mismas.

Los diferentes experimentos realizados han demostrado que además de los factores ya conocidos como el oxígeno, la humedad o la fotodegradación, el uso o no del PEDOT/PSS y la temperatura y el tiempo de *annealing* a los que son fabricadas los dispositivos afectan también a la celeridad de la degradación de estas células.

Por otro lado, los estudios de degradación realizados han demostrado a su vez que el almacenamiento de las OSCs invertidas en condiciones de oscuridad no supone un detrimento del funcionamiento de los dispositivos. En este proyecto, las células fabricadas mantenidas en oscuridad en una caja cerrada muestran una degradación mínima tras un período de tiempo de 2 meses, habiendo algunas de ellas que incluso han aumentado hasta un máximo de 9 veces respecto a los valores iniciales de medida. Este hecho ya citado en la bibliografía es interesante pues puede utilizarse para la parcial recuperación de las células tras su funcionamiento bajo iluminación, ya que ciertos mecanismos de degradación de las mismas (como el debido al dopado tipo p por el oxígeno en la capa activa) son reversibles.

Sin embargo, la degradación sufrida en condiciones de iluminación de las células fabricadas sigue siendo demasiado rápida con tiempos T80 en torno a los 20 minutos en la mayoría de casos y T10 máximos de 1400 minutos. Los principales parámetros afectados en la degradación de las células fabricadas fueron la densidad de corriente de cortocircuito y la eficiencia, mientras que la disminución del voltaje a circuito abierto y el factor de llenado fue menos severa.

Por otra parte, las variables aplicadas al proceso de fabricación utilizadas para optimizar el funcionamiento de los dispositivos (uso o no del PEDOT/PSS, la temperatura de *annealing* de la capa de ZnO y el tiempo de *annealing* de la capa activa) también mostraron su influencia en los distintos parámetros de las células.

Se hallaron resultados muy interesantes por ejemplo en el estudio de la temperatura de *annealing* de la capa de ZnO, ya que la eficiencia máxima reportada para células medidas justo momentos después de la fabricación es para la temperatura de 180 grados, mientras que si se tienen en cuenta algunas células que se mantuvieron un cierto tiempo en oscuridad almacenadas la mejor eficiencia recogida es para una temperatura de *annealing* de 100 grados. En cualquier caso, aunque es de gran importancia tener en cuenta a que temperatura se obtuvo el mayor valor de eficiencia, la mayor estabilidad que se observa en la degradación bajo condiciones de iluminación de las células fabricadas a 180 grados (en contraposición a las fabricadas a 100 grados que se degradan con mucha mayor celeridad) condiciona que la temperatura óptima de *annealing* se estipule finalmente en 180 grados.

Por otro lado, otro dato de interés respecto a la temperatura de *annealing* de la capa de ZnO es la demostración de que es factible trabajar con temperaturas de *annealing* bajas (100-180 grados) compatibles con la fabricación de OSCs sobre sustratos flexibles (siendo además estas temperaturas las que mejores eficiencias presentaron en las células objeto de estudio).

En cuanto al tiempo óptimo de *annealing* de la capa activa los mejores resultados de eficiencia se encontraron para los dispositivos fabricados con un tiempo de *annealing* de 30 minutos, mientras que la mejor estabilidad se consiguió para los fabricados con un tiempo de 20 minutos.

En relación al uso del PEDOT:PSS, aunque fue posible la fabricación de dispositivos con esta capa, no se consiguieron capas demasiado homogéneas del mismo por lo que sería necesario aún una mejor optimización de los parámetros de deposición de dicha capa. Una posible idea para trabajos futuros sería el uso de aditivos surfactantes para reducir la tensión superficial del PEDOT:PSS o el uso de óxidos metálicos como el  $\text{MoO}_3$  cuyo buen funcionamiento en OSCs invertidas ha sido ya demostrado. En cuanto a mejores resultados obtenidos con o sin capa de PEDOT:PSS, la mejor eficiencia obtenida fue para el caso de los dispositivos fabricados sin PEDOT:PSS, mientras que el mayor T80 lo obtuvo una célula fabricada con dicha capa. El hecho más significativo respecto al uso de esta capa es quizás el aumento considerable de la densidad de corriente de cortocircuito gracias a la menor recombinación que supone el uso de una capa transportadora de huecos. Por ello, se demuestra que esta capa es beneficiosa para el funcionamiento de la célula y se revela bastante necesaria su mejora en trabajos futuros.

Finalmente, cabe destacar el buen funcionamiento que mostraron las células fabricadas con eficiencias que superaron el 3%, a pesar de que el proceso de fabricación se realizó en condiciones ambientales.

1. Vijay, P. & Sumaria, V. Advancement in P3HT PCBM solar cells , the most efficient Polymer Photovoltaic cell. in *10th Annual Sesion of Students' Chemical Engineering Congress (SCHEMCON)* 14 (2014).
2. Dou, L. *et al.* 25th anniversary article: A decade of organic/polymeric photovoltaic research. *Adv. Mater.* **25**, 6642–6671 (2013).
3. Li, G., Zhu, R. & Yang, Y. Polymer solar cells. *Nat. Photonics* **6**, 156–161 (2012).
4. Quiles, M. C. Células solares basadas en plásticos semiconductores. *RdF* **28**, 7–12 (2014).
5. Huang, J. *Organic and Hybrid Solar Cells*. (Springer, 2014).
6. Barbosa-Garcia, O. *et al.* Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable. **22**, (2012).
7. Zhang, F. *et al.* Recent development of the inverted configuration organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1785–1799 (2011).
8. Brabec, C. J. *et al.* Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **22**, 3839–3856 (2010).
9. Seemann, A. *et al.* Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. *Sol. Energy* **85**, 1238–1249 (2011).
10. Zang, L. *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology*. (Springer, 2011).
11. Li, G., Chu, C. W., Shrotriya, V., Huang, J. & Yang, Y. Efficient inverted polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 23–25 (2006).
12. Han, D. & Yoo, S. The stability of normal vs. inverted organic solar cells under highly damp conditions: Comparison with the same interfacial layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128**, 41–47 (2014).
13. Schumann, S. *et al.* Inverted organic photovoltaic devices with high efficiency and stability based on metal oxide charge extraction layers. *Energy & Environmental Science*, 2381–2386 (2011).
14. Hau, S. K., Yip, H. & Jen, A. K. A Review on the Development of the Inverted Polymer Solar Cell Architecture. *Polym. Rev.* **50**, 474–510 (2010).
15. P. Rand, B. & Richter, H. *Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling*. (Pan Stanford, 2014).
16. Liang, Z., Zhang, Q., Wiranwetchayan, O., Xi, J. & Yang, Z. Effects of the Morphology of a ZnO Buffer Layer on the Photovoltaic Performance of Inverted Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2194–2201 (2012).
17. Yin, Z., Zheng, Q., Chen, S. C. & Cai, D. Interface control of semiconducting metal oxide layers for efficient and stable inverted polymer solar cells with open-circuit voltages over 1.0 Volt. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 9015–9025 (2013).
18. Liu, C. *et al.* Effects of Annealing Conditions on ZnO Buffer Layer for Inverted Polymer Solar Cells. *Opt. Photonics* **3**, 222–226 (2013).

19. Sun, Y., Seo, J. H., Takacs, C. J., Seifert, J. & Heeger, A. J. Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO film as an electron transport layer. *Adv. Mater.* **23**, 1679–1683 (2011).
20. Hu, J., Wu, Z., Wei, H., Song, T. & Sun, B. Effects of ZnO fabricating process on the performance of inverted organic solar cells. *Org. Electron.* **13**, 1171–1177 (2012).
21. Weickert, J., Sun, H., Palumbiny, C., Hesse, H. C. & Schmidt-Mende, L. Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 2371–2374 (2010).
22. Hu, Z., Zhang, J., Hao, Z. & Zhao, Y. Influence of doped PEDOT:PSS on the performance of polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2763–2767 (2011).
23. Lloyd, M. T. *et al.* Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1382–1388 (2011).
24. Camilo Andrés Otalora Bastidas. Desarrollo de materiales usados en la fabricación de celdas solares orgánicas. (Universidad Nacional de Colombia, 2013).
25. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2009).
26. Das, S. & Alford, T. L. Optimization of the zinc oxide electron transport layer in P3HT:PC61BM based organic solar cells by annealing and yttrium doping. *RSC Adv.* (2015).
27. Ma, Z. *et al.* Influences of surface roughness of ZnO electron transport layer on the photovoltaic performance of organic inverted solar cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24462–24468 (2012).
28. Lim, F. J., Ananthanarayanan, K., Luther, J. & Ho, G. W. Influence of a novel fluorosurfactant modified PEDOT:PSS hole transport layer on the performance of inverted organic solar cells. *J. Mater. Chem.* (2012).
29. Cao, H. *et al.* Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells. *J. Power Sources* **264**, 168–183 (2014).
30. Tromholt, T., Manor, A., Katz, E. & Krebs, F. C. Reversible degradation of inverted organic solar cells by concentrated sunlight. *Nanotechnology* **22**, 225401 (2011).
31. Krebs, F. C., A Gevorgyan, S., A Katz, E. & Orynbayev, M. Out-door testing and long-term stability of plastic solar cells. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2006).



## 1. LISTA DE FIGURAS

**Figura 1:** a) Esquema dispositivo bicapa

b) Esquema dispositivo de heterounión dispersa

**Figura 2:** Eficiencias certificadas de las distintas tecnologías fotovoltaicas actuales. Fuente NREL

**Figura 3:** a) Estado de transferencia de carga que separa los excitones generados en electrones y huecos<sup>2</sup>

b) Diagrama de la diferencia de energías entre los materiales donador y aceptor<sup>2</sup>

c) Flujo de corriente<sup>2</sup>

**Figura 4:** Curva I-V de una célula solar<sup>7</sup>

**Figura 5:** Absorción de una célula con heterounión dispersa P3HT:PCBM<sup>3</sup>

**Figura 6:** Estructuras químicas de polímeros donores de electrones<sup>7</sup>

**Figura 7:** Estructuras químicas de aceptores de electrones<sup>7</sup>

**Figura 8:** Esquema de células invertidas con distinto sentido de incidencia de la luz<sup>15</sup>

**Figura 9:** a) Esquema dispositivo en configuración convencional<sup>10</sup>

b) Esquema dispositivo en configuración invertida<sup>10</sup>

**Figura 10:** Resumen de esquemas de OSCs invertidas<sup>7</sup>

**Figura 11:** Niveles de energía de ITO, ZnO, PCBM, P3HT, PEDOT:PSS, Ag<sup>16</sup>

**Figura 12:** Esquema de un dispositivo con ZnO como capa de protección<sup>16</sup>

térmico posterior aplicado<sup>18</sup>

**Figura 13:** Estructura dispositivo invertido con ZnO<sup>18</sup>

**Figura 14:** Funcionamiento de células tras 180 días en condiciones ambientales<sup>17</sup>

**Figura 15:** Repercusión de la temperatura de los procesos térmicos en el funcionamiento<sup>18</sup>

**Figura 16:** Repercusión del tiempo de los procesos térmicos en el funcionamiento<sup>18</sup>

**Figura 17:** Esquema de una célula tándem con dos semiconductores de diferente banda de energía prohibida<sup>8</sup>

**Figura 18:** Spin-coating<sup>25</sup>

**Figura 19:** Esquema de los dispositivos fabricados<sup>23</sup>

**Figura 20:** Simulador solar

**Figura 21:** Fuente de tensión programable y nanovoltímetro

**Figura 22:** Programa Labview



**Figura 23:** PCE (%) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 24:** FF(%) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 25:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 26:** PCE (%) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

**Figura 27:** FF(%) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

**Figura 28:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

**Figura 29:** PCE (%) para células con/sin PEDOT:PSS

**Figura 30:** FF(%) para células con/sin PEDOT:PSS

**Figura 31:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para células con/sin PEDOT:PSS

**Figura 32:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 33:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 34:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 35:** Evolución del voltaje a circuito abierto para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 36:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

**Figura 37:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

**Figura 38:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

**Figura 39:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Figura 40:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Figura 41:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Figura 42:** Evolución del voltaje a circuito abierto para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Figura 43:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 44:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 45:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO

**Figura 46:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

**Figura 47:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

**Figura 48:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados a distintos tiempo de *annealing* de la capa activa

**Figura 49:** Evolución de la eficiencia para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Figura 50:** Evolución del factor de llenado para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Figura 51:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Figura 52:** Evolución del voltaje a circuito abierto para dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Figura 53:** Evolución de la eficiencia para células en arquitectura estándar e invertida

**Figura 54:** Evolución del factor de llenado para células en arquitectura estándar e invertida

**Figura 55:** Evolución de la densidad de corriente de cortocircuito para células en arquitectura estándar e invertida

**Figura 56:** Evolución del voltaje a circuito abierto para células en arquitectura estándar e invertida

## 2. LISTA DE TABLAS

- Tabla 1:** Parámetros clave de OSCs invertidas con diferentes capas intermedias<sup>7</sup>
- Tabla 2:** Parámetros clave de OSCs invertidas con diferentes capas de protección ánodo<sup>5</sup>
- Tabla 3:** Comparación funcionamiento en dispositivos invertidos con distinta concentración ZnO<sup>16</sup>
- Tabla 4:** Comparación funcionamiento en dispositivos invertidos con varias capas de ZnO<sup>16</sup>
- Tabla 5:** Optimización de la velocidad de rotación de la capa de ZnO y de la temperatura del proceso
- Tabla 6:** Optimización del tiempo del proceso térmico aplicado a la capa de ZnO<sup>18</sup>
- Tabla 7:** Parámetros clave de OSCs invertidas con diferentes capas de protección cátodo<sup>5</sup>
- Tabla 8:** PCE (%) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO
- Tabla 9:** FF (%) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO
- Tabla 10:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO
- Tabla 11:** Valores del PCE, FF,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  para las mejores células obtenidas a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO
- Tabla 12:** Valores medios del PCE, FF,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  a distintas temperaturas de *annealing* de la capa de Zn
- Tabla 13:** PCE (%) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa
- Tabla 14:** FF (%) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa
- Tabla 15:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para distintos tiempos de *annealing* de la capa activa
- Tabla 16:** Valores del PCE, FF,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  para las mejores células obtenidas a distintos tiempos de *annealing* de la capa activa
- Tabla 17:** Valores medios del PCE, FF,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  a distintos tiempos de *annealing* de la capa activa
- Tabla 18:** PCE (%) para células con/sin PEDOT:PSS
- Tabla 19:** FF (%) para células con/sin PEDOT:PSS
- Tabla 20:**  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>) para células con/sin PEDOT:PSS
- Tabla 21:** Valores del PCE, FF,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  para las mejores células obtenidas con/sin PEDOT:PSS
- Tabla 22:** Valores medios del PCE, FF,  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  para células con/sin PEDOT:PSS
- Tabla 23:** Valores del T80 para las distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO
- Tabla 24:** Valores del T10 para las distintas temperaturas de *annealing* de la capa de ZnO
- Tabla 25:** Valores del T80 para los distintos tiempos de *annealing* de la capa activa

**Tabla 26:** Valores del T80 para los dispositivos fabricados con/sin PEDOT:PSS

**Tabla 27:** Eficiencia de células fabricadas a 100 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

**Tabla 28:** Eficiencia de células fabricadas a 180 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

**Tabla 29:** Comparación de la degradación en oscuridad para células en arquitectura estándar e invertida

**Tabla 30:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad a 100 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

**Tabla 31:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad a 180 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

**Tabla 32:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad a 280 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

**Tabla 33:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad a 380 grados de temperatura de *annealing* de la capa de ZnO

**Tabla 34:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad con 10 minutos de *annealing* de la capa activa

**Tabla 35:** Valores iniciales y valores máximos obtenidos en oscuridad con 20 minutos de *annealing* de la capa activa