



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Fabricación y optimización de células solares poliméricas en configuración invertida

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: Rafael Ibarra Sicilia
Director: Javier Padilla Martínez
Codirector: José Abad López

Cartagena, 2 de Octubre de 2017



Universidad
Politécnica
de Cartagena



Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1. Objetivos	4
1.2. Historia de las OSC.....	4
1.3. Funcionamiento de las OSC.....	5
1.4. Configuración invertida.....	8
1.4.1. Configuración invertida en heterounión dispersa (Bulk Heterojunction, BHJ).....	10
1.4.1.1. Tratamientos térmicos	11
1.4.1.2. Grosor de la capa de heterounión dispersa.....	12
1.5. Parámetros característicos.....	12
1.6. Mecanismos de degradación en las OSCs	13
1.7. Materiales.....	14
1.7.1. Ánodo: el ITO.....	14
1.7.2. Material conductor de electrones. El ZnO.....	15
1.7.3. Capa activa.....	16
1.7.3.1. Material aceptor: PCBM.....	17
1.7.3.2. Material donador: el P3HT	18
1.7.4. Cátodo: Ag.....	18
1.7.4.1. Sobre V_{oc}	19
1.7.4.2. Sobre la degradación	20
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	24
2.1. Introducción	24
2.2. Equipo instrumental	24
2.2.1. Fabricación.....	25
2.2.2. Caracterización.....	30
2.3. Materiales	32
2.4. Proceso de fabricación	34
2.4.1. Eliminación de ITO.....	34
2.4.2. Limpieza del sustrato.....	36
2.4.3. Preparación de ZnO	37
2.4.4. Preparación de la capa activa	38
2.4.5. Deposición de ZnO.....	39



2.4.6. Deposición de P3HT:PCBM (Capa Activa).....	40
2.4.7. Deposición de electrodos de Ag.....	41
2.5. Proceso de caracterización.....	44
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
3.1. Introducción	47
3.2. Estudio de las curvas I-V	48
3.2.1. Células medidas en condiciones ambientales.....	48
3.2.2. Células medidas en vacío.....	51
3.3. Estudio de PCE	53
3.3.1. Células medidas en condiciones ambientales.....	53
3.3.2. Células medidas en vacío.....	57
3.4. Estudio del factor de llenado (FF).....	59
3.4.1. Células medidas en condiciones ambientales.....	59
3.4.2. Células medidas en vacío.....	62
3.5. Estudio de intensidad de cortocircuito (ISC).....	65
3.5.1. Células medidas en condiciones ambientales.....	65
3.5.2. Células medidas en vacío.....	67
3.6. Estudio del voltaje en circuito abierto (VOC)	70
3.6.1. Células medidas en condiciones ambientales.....	70
3.6.2. Células medidas en vacío.....	72
3.7. Constantes de tiempo	75
4. CONCLUSIÓN.....	77
4.1. Conclusión.....	77
5. LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS	78
5.1. Listado de figuras	78
5.2. Listado de tablas	81
6. BIBLIOGRAFÍA.....	82



1. Introducción

1.1. Objetivos

Este trabajo tendrá como objetivo general el estudio de la optimización del proceso de fabricación de las células solares orgánicas (Organic Solar Cells, OSC) en arquitectura invertida, así como los distintos parámetros que afectan a su evolución y estabilidad en el tiempo.

Con carácter particular, el punto principal de este trabajo será el del estudio del fenómeno de evolución positiva que experimentan las células solares orgánicas durante las primeras 24h de vida tras ser almacenadas en ambientes con ausencia de luz. Para conseguir esto, se realizará un detallado estudio sobre las variables que afectan o pueden afectar a dicha evolución, que se centrará mayormente en la relación entre los distintos químicos empleados para la fabricación de las OSC y su interacción con el ambiente en el que se desarrollan.

1.2. Historia de las OSC

En las últimas décadas se ha producido en la población mundial una fuerte concienciación por el cuidado del medio ambiente, especialmente en el ámbito de la producción de energía. A raíz de esto, las denominadas energías renovables experimentarán una considerable evolución, se comenzará a invertir más en ellas y su uso y comercialización comenzará a ser más común tanto a nivel industrial como particular. Sin embargo, hoy en día nos encontramos a mitad de este proceso de evolución, pues menos del 15% del suministro de energía primaria es energía renovable.

La energía solar es la renovable que posee el mayor potencial para satisfacer las necesidades futuras de energías renovables: aproximadamente, la tierra recibe $1.7 \cdot 10^5 TW$ de energía solar, de los cuales unos $600 TW$ son aprovechables. Si suponemos un estándar de un 10% de eficiencia en las placas solares, nos queda que con energía solar se puede obtener un total de $60 TW$ al año, que es el doble de energía que se ha previsto consumir en el año 2050.¹

En la actualidad, la gran mayoría de las células solares están compuestas por materiales inorgánicos como el silicio, debido a que este tipo de células son las que proporcionan una mayor eficiencia. Sin embargo, el coste que tienen estas células es relativamente alto y constituye un problema relevante a tener en cuenta a la hora de la industrialización. Siguiendo esta línea de investigación, se ha desarrollado otro tipo de tecnología fotovoltaica: las células solares orgánicas. Estas OSC pueden ser una solución al problema de las células inorgánicas: son de bajo coste, bajo peso y alta flexibilidad, aparte de una fabricación más sencilla. Algunos inconvenientes presentados por este tipo de células son



Trabajo Fin de Grado:
Fabricación y optimización de células solares poliméricas en configuración invertida

la baja eficiencia que tienen, y es en ese aspecto donde se han centrado una gran parte de los esfuerzos en investigación.

La eficiencia de las OSC ha pasado de ser de un 3% a llegar hasta valores del 9%.¹ A día de hoy, se emplean y se investigan diferentes estrategias con el fin de ganar un mayor control sobre la morfología y eficiencia de las OSC. Esta mejora en la eficiencia, combinada con una mayor vida de los dispositivos, puede ayudar a que la comercialización en el mercado de las OSCs siga creciendo. Actualmente, la máxima eficiencia obtenida para una célula fotovoltaica orgánica ha sido reportada por la universidad de ciencia y tecnología de Hong Kong y es de un 11.5%, tal y como se muestra en el siguiente gráfico proporcionado por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) de Estados Unidos:

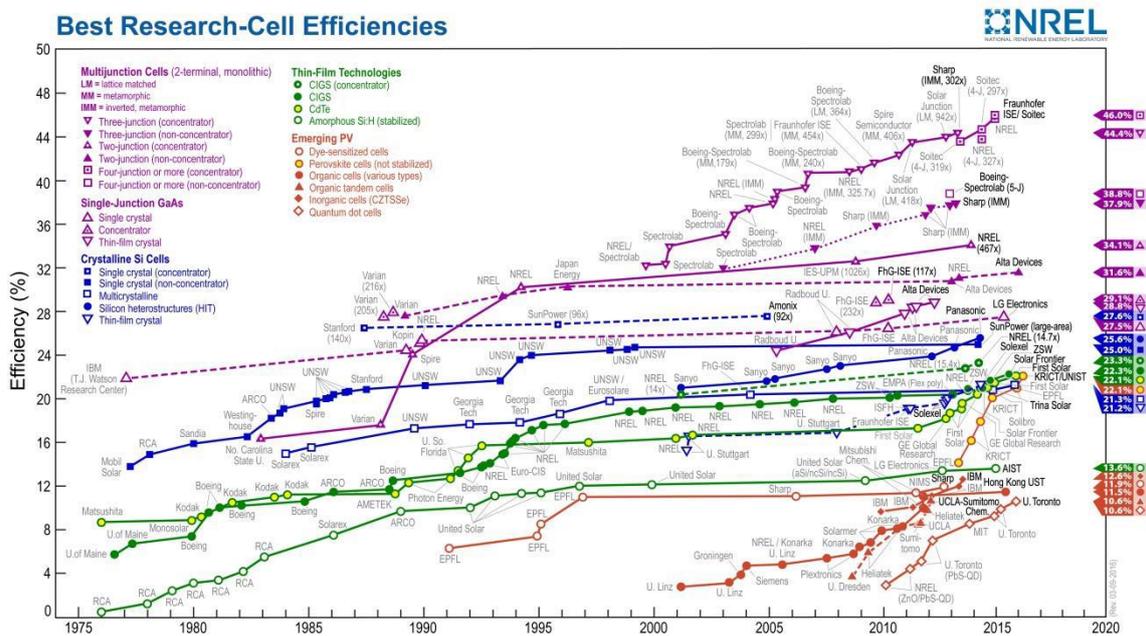


Figura 1. Estado del arte de las eficiencias certificadas para células fotovoltaicas desde 1976 hasta la actualidad, divididas según la tecnología fotovoltaica empleada.²

1.3. Funcionamiento de las OSC

El funcionamiento común de una célula solar orgánica está basado en la disposición de huecos y electrones presentes en las distintas capas de la célula. La capa orgánica (denominada comúnmente 'capa activa' por su comportamiento fotoactivo) se encuentra situada entre dos electrodos de diferente composición. Uno de los electrodos es transparente, comúnmente una capa de óxido de indio y estaño (ITO), mientras que el otro electrodo, situado en la parte posterior de la célula, suele ser una película delgada de un metal, típicamente Ag o Al.² A esta configuración básica se le pueden añadir distintas capas con funcionalidades específicas (capas transportadoras de huecos, como la de PEDOT:PSS mostrada en la figura 2, etc.) La siguiente imagen muestra el esquema descrito:

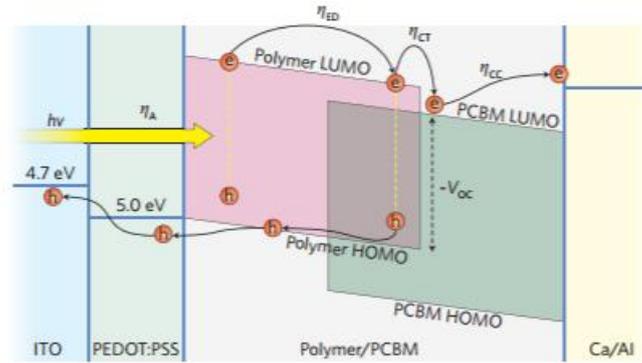


Figura 2. Esquema de una OSC común.³

La generación de energía eléctrica a través de energía solar en una OSC se produce a través de estos 3 pasos: ⁴

- 1) Absorción de los fotones por el material fotoactivo.
- 2) Separación de la carga fotoinducida (excitón) y generación de portadores móviles.
- 3) Acumulación de electrones en un electrodo y de huecos en el otro.

Para conseguir un material fotoactivo orgánico, se realizará una mezcla de materiales donador/aceptor mediante la disolución de componentes donantes y aceptores en un solvente.⁵ Los semiconductores orgánicos más empleados son los mostrados en la Figura 3.



Trabajo Fin de Grado:
Fabricación y optimización de células solares poliméricas en configuración invertida

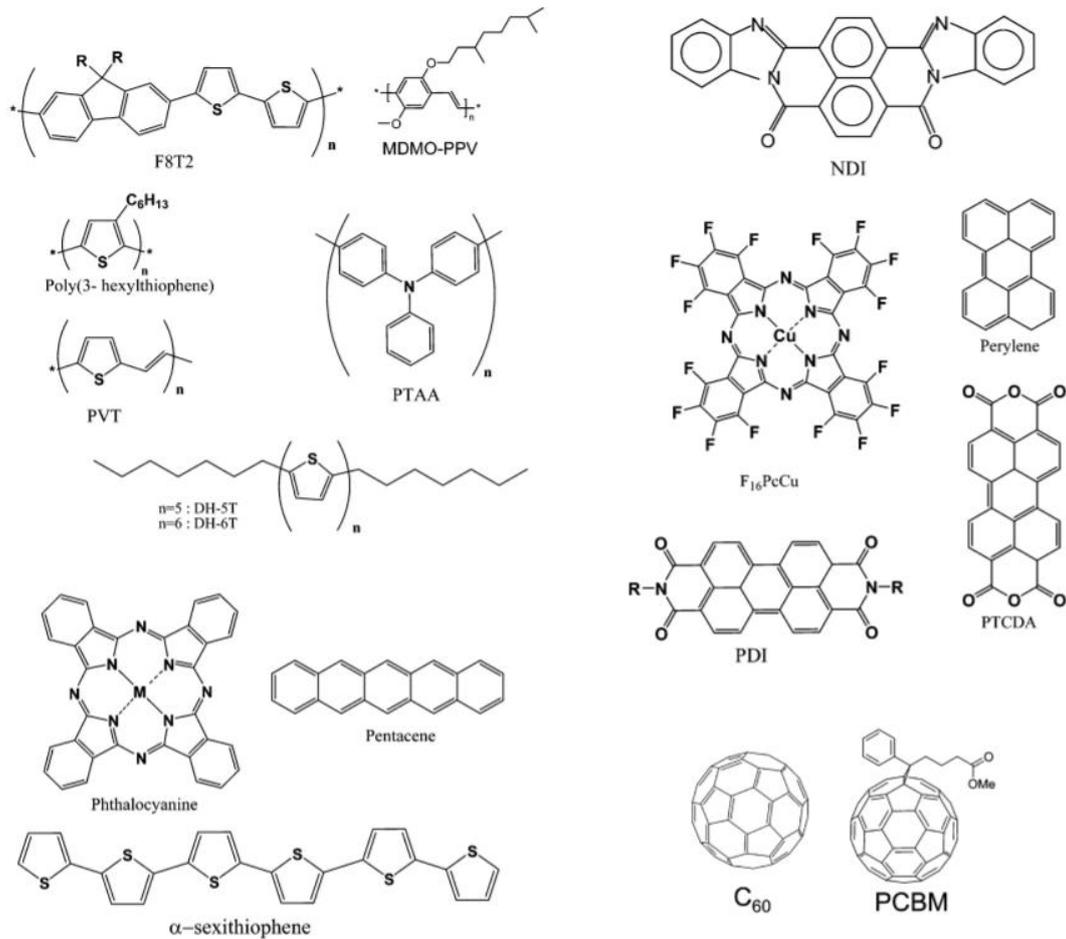


Figura 3. Ejemplos de semiconductores orgánicos usados en OSC.⁶

Debido al gran ancho de banda existente entre los materiales orgánicos (cuasi-niveles de Fermi de las fases dopadas), solo una pequeña porción de la luz solar puede ser absorbida, tal y como muestra la figura 4. El gradiente en el potencial químico de electrones y huecos creado por la disolución del material fotoactivo vendrá determinado por la diferencia entre el mayor nivel molecular ocupado del donante (HOMO) y el menor nivel orbital molecular sin ocupar del aceptor (LUMO). Este campo eléctrico interno es el que va a determinar el máximo voltaje de circuito abierto, V_{OC} , que es uno de los parámetros característicos más relevantes en el estudio de la evolución de las OSC.⁵

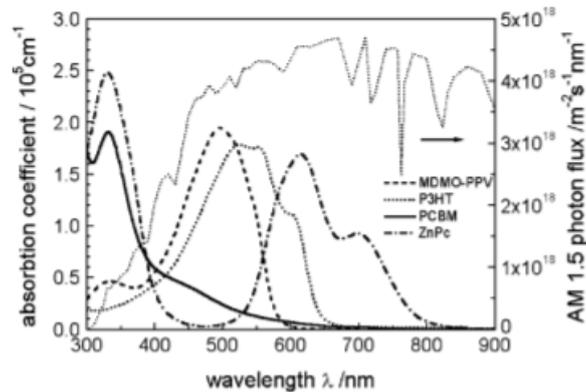


Figura 4. Coeficientes de absorción de películas de materiales comúnmente usados.³

La disociación del excitón y el posterior transporte de los portadores móviles hasta sus correspondientes electrodos se producen gracias a la ionización asimétrica generada por la diferencia entre las funciones de trabajo/energía de los electrodos.

1.4. Configuración invertida

Una vez presentado el esquema común de las células solares orgánicas, podemos pasar a estudiar más en profundidad los efectos de degradación y cómo mejorar la vida útil de las células.

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.

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.⁷

Como se ha comentado, la capa superior de la célula (la que se encuentra en contacto con el exterior) está compuesta por un metal, con el consecuente problema de oxidación.^{8,9} Para proteger el electrodo superior, es común el uso de metales bi-capa como Ca/Al o Mg/Al con el fin de mejorar el rendimiento de las OSC y los diodos emisores orgánicos (OLEDs).^{10,11} Otra solución es la de invertir la naturaleza de la recolección de carga usando un metal de alta función de trabajo menos sensible al aire (Ag, Au) como electrodo recolector de huecos trasero y un óxido metálico (TiO_2 , ZnO) como contacto selector de electrones en la superficie del ITO.¹²

El ITO es capaz de actuar tanto como recolector de electrones como de huecos, ya que se encuentra entre los valores HOMO y LUMO de una gran cantidad de materiales orgánicos.



Si suponemos una estructura convencional, el ITO actuará como recolector de huecos porque es modificado con PEDOT: PSS, un material tipo p con una alta función de trabajo que permite el transporte de huecos y el bloqueo de electrones. Sin embargo, en la arquitectura invertida, el ITO actúa como recolector de electrones, ya que está en contacto con un material tipo n con una baja función de trabajo que actúa bloqueando los huecos y transportando los electrones.

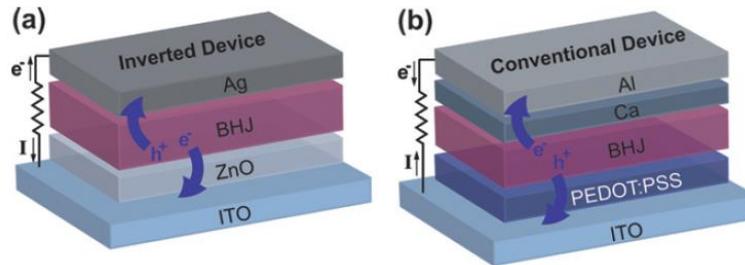


Figura 5. (a) Esquema de un dispositivo invertido, donde los electrones son transportados por la capa de *ZnO* y los huecos son extraídos por el electrodo de plata. (b) Esquema de un dispositivo convencional, donde los electrones son extraídos a través del contacto superior (Al/Ca o plata) y los huecos son extraídos a través del contacto inferior (ITO con o sin PEDOT: PSS).¹³

La configuración inversa de las OSC compuestas por los electrodos comunes (ITO como cátodo transparente y Ag como ánodo) pueden evitar satisfactoriamente el problema de la degradación inducida por la contaminación de los metales del cátodo.¹⁴ Esta configuración invertida también evita la necesidad de usar poli (3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poliestirenosulfato, PEDOT:PSS, en la superficie del ITO, que ha sido demostrado que degrada la eficiencia debido al fuerte efecto de la naturaleza ácida del PSS en el ITO.¹⁵ También se ha demostrado que la configuración invertida presenta ventajas sobre la normal por la separación vertical de fases del P3HT:PCBM,³ que es atribuida a la diferencia de energía en la superficie de los componentes y sus interacciones con los sustratos. La distribución in-homogénea del donador y el aceptor afecta significativamente al rendimiento de las OSC con configuración normal y hace de la de la configuración invertida una elección prometedora.

El proceso ideal de fabricación para las OSCs será el procesamiento de soluciones, en el que diferentes capas de la célula serán depositadas sobre el sustrato. Se ha demostrado que la configuración invertida de las OSCs presenta alta eficiencia, estabilidad, bajo coste y alta velocidad de producción. En la Tabla 1 podemos observar también diferentes configuraciones de OSCs invertidas y la eficiencia de cada una de ellas.



*Trabajo Fin de Grado:
Fabricación y optimización de células solares poliméricas en configuración invertida*

Cell ID	Structure			J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	F.F. (%)	PCE (%)	Year
	Anode layers	Active layers	Cathode layers					
1	ITO/ZnO	P3HT:PCBM	MoO ₃ /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	P3CTTP: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	P3CTTP:ZnO (tandem)						
5	ITO/ZnO	P3HT:PCBM	V ₂ O ₅ /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 ₂	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 ₃ /Ag	-	-	-	3.86	2010
11	ITO/ZnO	PDITDABT: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	PDITDABT:PCBM (tandem)						
13	ITO/TiOx	P3HT:PCBM	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 ₇₀ 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 característicos de OSCs invertidas con diferentes capas intermedias.¹⁶

1.4.1. Configuración invertida en heterounión dispersa (Bulk Heterojunction, BHJ)

Los polímeros semiconductores son materiales muy apropiados para desarrollar tecnologías de bajo coste para células de gran área, ya que estos polímeros pueden ser depositados por solución usando métodos simples como el spin-coating o ink-jet printing.^{17,18} La configuración inversa de OSCs con polímeros como capa activa ha atraído más y más atención durante los últimos años de investigación. Para las OSCs convencionales, se ha encontrado que la capa activa del BHJ del P3HT:PCBM forma una mezcla dispersa (heterounión) en la que las regiones de cada uno de los materiales no son de más de 20 nm de anchura, que lo hace ideal para que los excitones creados tengan tiempo de generar carga antes de desaparecer. Las capas de BHJ se forman simplemente mezclando dos componentes en un disolvente común y calentando la disolución o la película delgada final. La separación por lo tanto se produce debido a que los polímeros complejos siempre tienden a separarse y a que la entropía de la mezcla es pequeña, además la cristalinidad es un fuerte conductor de la separación de fases.⁴

El hecho de que una vez tras otra, con nuevos materiales donadores y aceptores, la separación de fases ocurra con aproximadamente la correcta escala de longitud es fortuito, y sigue sin explicación. Añadiendo nuevos aditivos se ha conseguido reajustar la morfología,¹⁹ pero aún no se ha demostrado un método para controlarla realmente. Un ejemplo de la estructura de una de estas células es el mostrado en la figura 6.

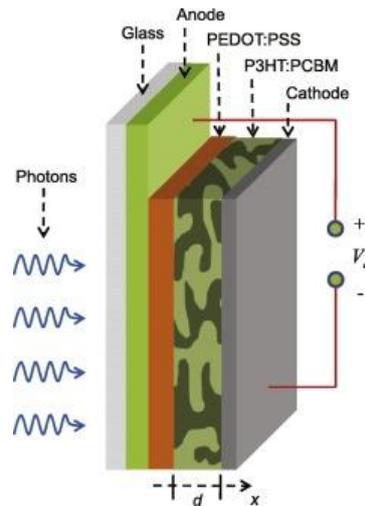


Figura 6. Configuración de una célula orgánica BHJ basada en P3HT:PCBM.²⁰

1.4.1.1. 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 termal-annealing (tratamiento térmico) y solvent-annealing (proceso de secado en atmósfera controlada con un disolvente).²¹

Los procesos térmicos a alta temperatura pueden proporcionar la fuerza conductora para la reorganización de las moléculas o dirigir las 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.²²

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-diy]-2,5-thiophenedyl-2,1,3-benzotiazol-4,7-diy]-2,5-thiophenediy]).²²



1.4.1.2. 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 intercara del donador/aceptor pueden disociarse en electrones y huecos. Uno de los retos para mejorar el rendimiento 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 rendimiento. 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.²¹

1.5. Parámetros característicos

Existen 4 parámetros principales a la hora de caracterizar una OSC que nos proporcionarán información de cómo está trabajando nuestra célula. Estos parámetros se pueden ver de forma gráfica en la figura 7, siendo:

- Voltaje de circuito abierto V_{OC} . Es el valor máximo de voltaje que puede entregar la célula solar. A ese voltaje, la corriente es cero, y aproximadamente vendrá determinado por la diferencia en los cuasi-niveles de Fermi de las fases donador y aceptor. Se obtiene gracias a la siguiente ecuación:

$$V_{OC} \approx E_{fullerene(LUMO)} + E_{polymer(HOMO)} + \frac{k_B}{e} \left\{ \ln \left(\frac{n_e n_h}{N_c^2} \right) \right\}$$

El tercer término de la ecuación viene determinado por la temperatura de los cuasi-niveles de Fermi. Los términos de n_e y n_h se refieren a las densidades de electrón y hueco respectivamente, y el término N_c es la densidad correspondiente de estados cerca del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del fullereno y del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del polímero, que se asume (por simplicidad) que son iguales. Esta ecuación fue inicialmente verificada correlacionando la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor en células solares BHJ fabricadas con 26 tipos distintos de polímeros donadores [6]. Sin embargo, esta excelente correlación requería la adición de un término de 0.3 eV de origen desconocido. Cowen y otros demostraron que los misteriosos 0.3 eV provenían directamente del tercer término de la ecuación mostrada anteriormente.²⁰

- Corriente de cortocircuito (I_{SC}). Es la corriente que fluye cuando no hay un campo externo aplicado, esto es, las cargas son conducidas debido solo al campo interno. Este parámetro se determinará mediante el número de fotones absorbidos, la eficiencia cuántica para la separación de cargas y el avance de los portadores de carga por el material. Se ve favorecida por un amplio espectro de absorción, busca



cosechar una fracción lo más grande posible de fotones del espectro solar.²³ La magnitud de esta corriente dependerá de la intensidad de iluminación, pero para la intensidad del espectro solar (del orden de 1000 W/m^2) la I_{SC} suele estar entre 0.2 y 10 mA/cm^2 .²⁴

- Factor de llenado o Fill Factor (FF). Es la relación entre potencia máxima generada y potencia máxima ideal, es decir, es la proporción entre el área gris y el área verde mostrados en la figura 7. Se puede obtener gracias a la ecuación:

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

- Eficiencia en la conversión de potencia (PCE). Es la relación entre la máxima potencia generada en el circuito externo y la potencia solar incidente, que suele venir estandarizada para el espectro solar. La ecuación por lo tanto quedará:⁴

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

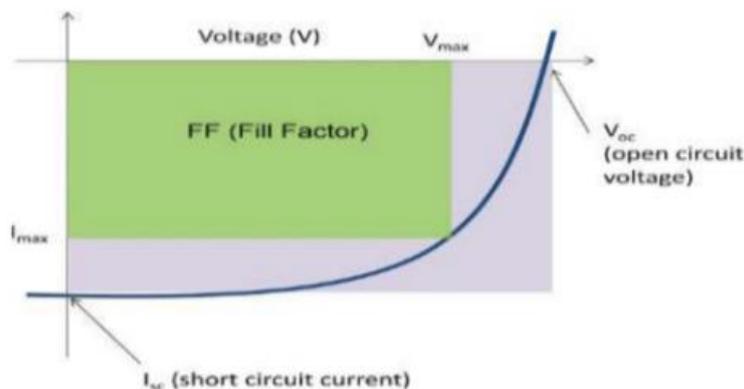


Figura 7. Principales parámetros en una OSC.³

1.6. Mecanismos de degradación en las OSCs

El camino principal de la degradación proviene de la sensibilidad de la capa activa al oxígeno.²⁵ El corazón del fenómeno es que los materiales orgánicos sometidos a iluminación reaccionan de forma fotolítica y fotoquímica. La lista de los posibles efectos fotolíticos y fotoquímicos es muy extensa,⁸ lo que significa que si se realiza un proceso para disminuir uno de los posibles efectos adversos, probablemente por otro lado estemos aumentando las probabilidades de que otro ocurra. En adición a esto, estas reacciones fotolíticas y fotoquímicas no vienen causadas solo por la absorción de luz, sino también por la presencia de componentes atmosféricos como agua y oxígeno y la naturaleza de las intercaras de los componentes que constituyen el dispositivo.

Las películas de P3HT se foto-oxidan sustancialmente rápido con decoloración total tras las primeras 700 horas dependiendo del grosor. Se ha demostrado que añadir PCBM



ralentiza considerablemente este proceso. Un estudio realizado por Reese y otros^[22] concluyó que la oxidación del PCBM formaba obstáculos que disminuían la posibilidad de transporte para el electrón, ayudando así a ralentizar la degradación.

Otro problema importante que se presenta en la capa activa de las células solares orgánicas es que es una estructura meta-estable que evolucionará con el tiempo incluso a temperatura ambiente. Los aceptores usuales como el PCBM forman dominios nano cristalinos que tienden a crecer en tamaño, y dicho proceso de cristalización vendrá determinado por la viscosidad del polímero aceptor, por lo que se convertirá en un parámetro a tener en cuenta a la hora del estudio de la degradación de la capa activa.

1.7. Materiales

A continuación se irán explicando cada una de las capas que forman la OSC fabricada en el laboratorio. El orden que se va a seguir coincide con la disposición en vertical de cada una de las capas en orden ascendente.

1.7.1. Ánodo: el ITO

La búsqueda de películas finas de óxidos transparentes y conductivos (TCO) es materia de gran importancia a la hora de la optimización de las OSCs. Más recientemente, las TCOs han sido usadas para paneles planos de displays, incluyendo los displays de cristal líquido, diodos orgánicos emisores de luz y displays de plasma.²⁶

Actualmente, la capa más utilizada como ánodo para las OSC es la formada por óxido de estaño dopado con indio, comúnmente conocido como ITO. Esto es debido a que se trata de un compuesto transparente que ofrece poca resistividad (**104 X-cm**), transmitancias ópticas altas (83% a 550nm) y funciones de trabajo relativamente altas (4.8 eV), lo que le convierte en un material muy competente como electrodo de las OSCs.²⁷ Dicha capa de ITO puede ser preparada a través de varias tecnologías.²⁸⁻³⁴

Sin embargo, cuando hablamos de la producción en masa de las OSCs el ITO deja de convertirse en el material óptimo, puesto que las características de bajo precio y flexibilidad entran en juego. A esto se le añade que el indio es un material escaso, por lo que este mayor coste en materiales^{35,36} y en energía³⁷ es inevitable en la fabricación de OSCs con ánodo de ITO. Es por ello que se están dedicando esfuerzos a la creación de células libres de ITO o indio, como es por ejemplo el GZO.³⁸



1.7.2. Material conductor de electrones. El ZnO

Entre la capa activa y los electrodos debemos colocar materiales que sean conductores de huecos/bloqueadores de electrones y conductores de electrones/bloqueadores de huecos, con el fin de que la extracción y el transporte de carga mejoren. Aunque el uso del PEDOT:PSS es común como conductor de huecos en configuración invertida, hay estudios que demuestran que la inestabilidad química en la frontera perjudica la eficiencia del dispositivo, por lo que resulta aconsejable prescindir de él.^{5,39}

La ingeniería de las superficies de capas colectoras de electrones (ECLs) es una de las estrategias claves en la implementación de la alta eficiencia de OSCs basadas en materiales fotoactivos de bajo bandgap.^{23,40-43} Entre varios materiales, los semiconductores de óxido son prometedores ECLs por sus superiores propiedades de captación y transporte de electrones. En particular, el óxido de zinc (ZnO) es uno de los mejores candidatos debido a su excelente movilidad de electrones.^{40,41,44-47}

Puesto que la banda de valencia del ZnO (4.4eV) está muy cerca del LUMO del PCBM (4.4eV) y que se ha reportado la eficiencia de la interfaz PCBM/ ZnO para transferir electrones, la pérdida de electrones en la interfaz será insignificante.⁴⁸ También cabe destacar que este material destaca por su bajo precio, su no-toxicidad, su abundancia en la tierra y su compatibilidad con diversas formas de deposición. Es por esto que comúnmente es usado como capa tipo n para células BHJ invertidas.

Sin embargo, el uso de capas de óxido metálico en la mayoría de los estudios requiere el empleo de altas temperaturas para incrementar su cristalinidad para una mejor movilidad de los portadores de carga.⁴⁹ Esto los descarta para ser usados en elementos electrónicos impresos de plástico.

Si buscamos su implementación en células solares de plástico, los dispositivos necesitan ser procesados a bajas temperaturas usando métodos simples, manteniendo la flexibilidad y un diseño delgado. Estos requerimientos se pueden cumplir fácilmente usando una arquitectura invertida que permite el uso de una capa de óxido metálico tipo n procesada a baja temperatura y con una alta movilidad electrónica para seleccionar y transportar electrones. Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO NPs) han demostrado ser fácilmente procesables en una capa fina vía spin coating a temperatura ambiente.⁵⁰⁻⁵² Estas NPs de ZnO también tienen una buena movilidad de electrones sin necesidad de un tratamiento térmico posterior adicional.⁵³ Incorporando una fina capa de ZnO , procesada a baja temperatura como capa selectiva de electrones, somos capaces de fabricar células solares ambientalmente estables. En la tabla 1 podemos comparar la estabilidad y eficiencia de dispositivos invertidos no encapsulados usando una capa de ZnO procesada mediante sol-gel a alta temperatura sobre ITO/cristal, una capa de ZnO NPs sobre ITO/cristal, así como ZnO NPs sobre ITO/plástico con respecto a dispositivos convencionales con LiF/Al como electrodo sobre sustrato de cristal.²³



Substrate electrode	ZnO	v_{oc} (V)	j_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Glass/ITO		0.598	7.87	50.9	2.40
LIF/Al	N/A	(0.600)	(8.48)	(51.0)	(2.60)
Glass/ITO		0.617	11.08	51.3	3.51
Ag	ZnO sol-gel	(0.618)	(11.53)	(51.7)	(3.68)
Glass/ITO		0.623	10.69	54.2	3.61
Ag	ZnO NPs	(0.623)	(11.17)	(54.3)	(3.78)
Plastic/ITO		0.624	9.81	53.9	3.30
Ag	ZnO NPs	(0.629)	(10.60)	(53.5)	(3.58)

Tabla 2. Valores medios de células solares convencionales de heterounión dispersa con P3HT:PCBM empleando LiF-Al como electrodo y células solares invertidas de heterounión dispersa usando ZnO NPs o ZnO procesado mediante sol-gel sobre ITO/vidrio y ZnO NPs sobre ITO/plástico. Las medias se han obtenido sobre diez dispositivos probados. El paréntesis denota el mayor valor obtenido.²³

1.7.3. Capa activa

Los dos componentes empleados en los dispositivos BHJ para la optimización electrónica serán un material aceptor y otro donador: un fullereno soluble (generalmente un derivado del C60) como material aceptor y un polímero donador, y estos deben poder ser procesados en una solución. En concreto, nosotros emplearemos el PCBM como material aceptor y el P3HT como material donador.

En cuanto a la optimización de las células solares de polímero-fullereno, lo principal será centrarse en el correcto ajuste de las propiedades eléctricas e interacciones de los componentes donador y aceptor para que estos absorban la mayor cantidad de luz posible. De esta forma, generan el mayor número de cargas libres posible con la mínima pérdida de energía y transporten las cargas a sus respectivos electrodos con la máxima eficiencia posible y la mínima recombinación. Este objetivo no es posible de conseguir centrándose solo en las características electrónicas de cada componente por separado (coeficiente de absorción, movilidad de los transportadores de carga, etc.), sino que también habrá que tener en cuenta los problemas morfológicos, que también tienen una importancia crítica en estos dispositivos.



1.7.3.1. Material aceptor: PCBM

Actualmente los fullerenos son el tipo de material considerado como aceptores ideales en cuanto a la fabricación de células solares orgánicas respecta. Esto es debido a varias razones:

- Poseen un LUMO energéticamente bajo que dota a la molécula de una afinidad electrónica muy elevada en relación al resto de donadores orgánicos potenciales.⁵⁴
- El LUMO del C₆₀ también permite que la molécula se reduzca reversiblemente hasta con 6 electrones, lo que ayuda a la estabilización de carga negativa.
- Es conocido que un importante número de mezclas conjugadas polímero-fullereno exhiben una transferencia de carga fotoinducida muy rápida (excitones).⁶
- El C₆₀ ha demostrado tener una movilidad de electrones muy elevada.⁵⁵

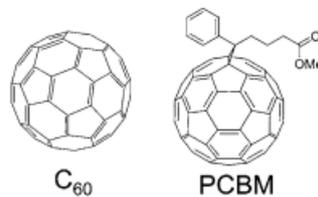


Figura 8. Estructura molecular del C₆₀ (fullereno) y de su derivado soluble, el [6,6] fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster (PCBM).⁶

Como se ha comentado antes, un factor muy importante a la hora de estudiar materiales para la creación de una capa activa óptima es el estudio de su solubilidad. El fullereno C₆₀ tiene una solubilidad limitada, por lo que esto fue lo primero en lo que fueron centradas las investigaciones científicas. Wudl y otros consiguieron sintetizar un derivado del C₆₀ llamado PCBM ([6,6] fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster), que goza de un gran uso en las células solares de polímero-fullereno debido a su solubilidad que, tal y como muestra la Figura 8, permite mezclas de solución donador/aceptor procesables.⁶

La estructura electrónica de los fullerenos se puede considerar constante a pesar de la funcionalización química utilizada para la solubilización; para la mayoría de los fullerenos funcionales, la primera reducción de potencial solo varía unos $\pm 100\text{mV}$ respecto al C₆₀.⁵⁶

Son estas propiedades fundamentales, junto con la habilidad de los derivados solubles del fullereno para empaquetarse eficazmente en estructuras cristalinas conductoras de portadores de carga, las que han hecho de los fullerenos los materiales aceptores más importantes para células solares BHJ.⁵⁷



1.7.3.2. Material donador: el P3HT

Una vez conocidas todas las características del material aceptor, las restricciones y requerimientos de la estructura de la banda electrónica de un polímero donador ideal están claras. Esta relación se ilustra en la figura 9, junto al ejemplo del MDMO-PPV (poli [2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxi)-1,4-fenilvinileno] y el P3HT (poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)), dos de los polímeros donadores más usados comúnmente.⁵⁷

La primera restricción es que el donador debe ser capaz de transferir la carga (excitón) después de la excitación hasta el fullereno, ya que es en la frontera donde tiene lugar la disociación. Es necesario un campo eléctrico adicional capaz de producir la disociación, al menos del orden de 0.4-0.5 eV.⁵⁸

Aunque los requerimientos energéticos para la transferencia del electrón fotoinducido en estado sólido son más sofisticados, en general, el cambio en la energía libre al convertir dos especies neutras en dos especies cargadas separadas debe ser favorable (es decir, exergónico).^{59,60} Empíricamente, la fuerza motriz global para la transferencia de un electrón desde el donador al aceptor está representada por la diferencia de energía (offset) entre los LUMOs del donador y el aceptor. Parece ser que se requiere una diferencia de energía mínima de 0.3 eV para afectar a la separación del excitón y la disociación de la carga.^{61,62} Además, una diferencia de energías entre los LUMOs por encima de ese valor no parece ventajosa, y de hecho resulta en energía malgastada que no contribuye a la actuación del dispositivo.⁶⁰ El polímero ideal tendría, por lo tanto, una diferencia de energía mínima entre los LUMOs; de esta forma la energía malgastada tras la disociación del excitón se minimizaría y el band gap del polímero se reduciría para maximizar la absorción de luz. Así, con todo esto, el LUMO de un polímero ideal estaría aproximadamente en los 3.9eV, puesto que el LUMO para el PCBM, el derivado soluble del fullereno más común y exitosamente empleado, se encuentra en torno a los 4.2eV.⁵⁷

1.7.4. Cátodo: Ag

El material utilizado como cátodo y los distintos parámetros de deposición pueden influenciar fuertemente sobre la naturaleza de la interfaz orgánica/metal. La interfaz óptima buscada es una interfaz puramente óhmica, pero los defectos derivados de reacciones químicas pueden contribuir a generar barreras de interfaz que llevan a disminuir los valores de V_{oc} o FF. Es por esto que en la actualidad existen una gran variedad de electrodos comúnmente utilizados.^{56,63-66}



1.7.4.1. Sobre V_{oc}

Como ya se ha explicado anteriormente, una estimación generalmente aceptada del potencial de la célula fotovoltaica es dada por la corriente de circuito abierto (V_{oc}). J. Brabec y otros investigaron la posibilidad de la influencia del material del electrodo en el V_{oc} , realizando pruebas con diferentes metales: calcio, plata, aluminio y oro, cuyas funciones de trabajo varían en más de 2eV. Estas pruebas se realizaron manteniendo constante el electrodo positivo del dispositivo. Los resultados de las curvas I/V son los mostrados en la Figura 9.

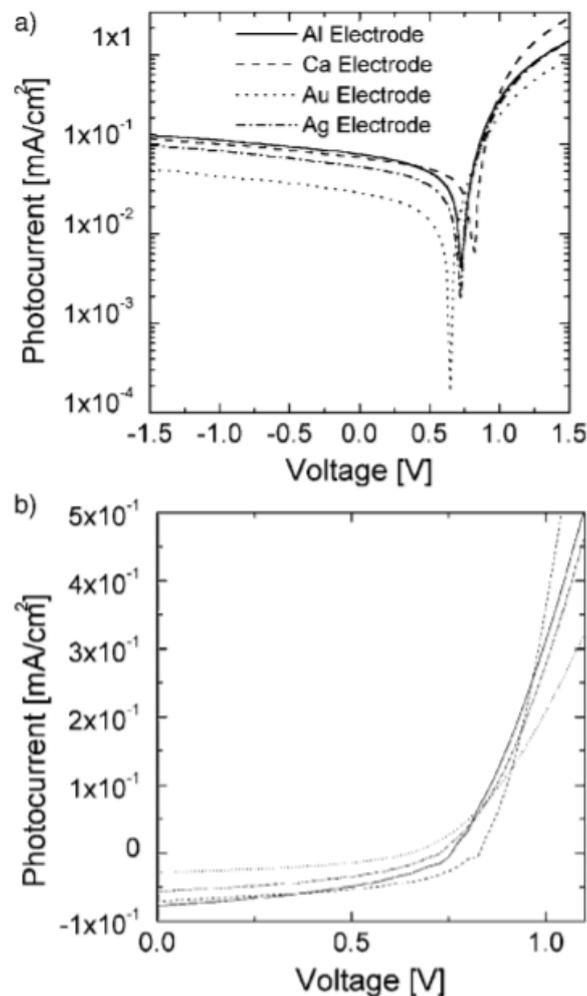


Figura 9. a) Curvas I/V a escala logarítmica para células fotovoltaicas MDMO-PPV/PCBM con electrodo de Al (línea sólida), Ca (línea discontinua), Au (línea de puntos) y Ag (línea de puntos y rayas).

b) Curvas I/V a escala lineal.⁵⁶

Una variación total de menos de 200 mV de V_{oc} se observó para una variación de la función de trabajo del electrodo de más de 2.2eV. Para dispositivos con electrodo de Au, se observó que la V_{oc} era ligeramente inferior que el valor medio, de un valor aproximado de 650mV.

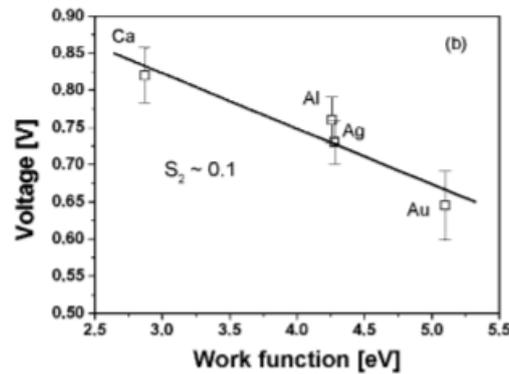


Figura 10. V_{OC} vs función de trabajo de los electrodos. S_2 representa la pendiente de la línea proporcionada por el ajuste de la gráfica.⁵⁶

La influencia de de la función de trabajo en el electrodo sobre el V_{OC} se muestra en la Figura 10. Es importante notar que el eje-X cubre más de 2eV. Como podemos observar, se ha hecho un modelo según la tendencia arrojada por los datos, y ha quedado determinado por una tendencia lineal con pendiente negativa de valor aproximado 0.1. Este resultado nos muestra que la función de trabajo del metal tiene un efecto considerablemente bajo sobre la V_{OC} , mucho menor que el de otras variables como puede ser la reducción del potencial del fullereno derivado.

1.7.4.2. Sobre la degradación

Es comúnmente sabido que los semiconductores orgánicos son inherentemente inestables,⁶⁷ y la degradación de los dispositivos es normalmente atribuida a la degradación química y oxidación de las distintas capas que lo conforman.

Sin embargo, en los dispositivos invertidos que emplean ZnO en el ITO como transportador de electrones y Ag como electrodo positivo (recolector de huecos) se observa de poca a nula degradación a lo largo del tiempo después del almacenamiento en oscuridad, llegando incluso a mejorar en algunos casos.^{23,68}

La Figura 11 muestra una comparativa entre los parámetros de operación y el PCE normalizado respectivamente de dispositivos convencionales de heterounión dispersa con P3HT:PCBM con electrodos negativos (recolector de electrones) tanto de plata como de Ca/Al, con y sin PEDOT:PSS, dispositivos de heterounión dispersa con P3HT:PCBM invertidos y dispositivos bicapa P3HT/ ZnO , en estos últimos dos casos empleando ZnO como conductor de electrones y plata como extractor de huecos. Para dispositivos convencionales podemos observar como los dispositivos que empleaban electrodos de Ca/Al muestran una mejor estabilidad al aire que aquellos que empleaban los de plata, por ejemplo, los electrodos de plata y Ca/Al muestran una vida media de aproximadamente 3 y 19 días, respectivamente.

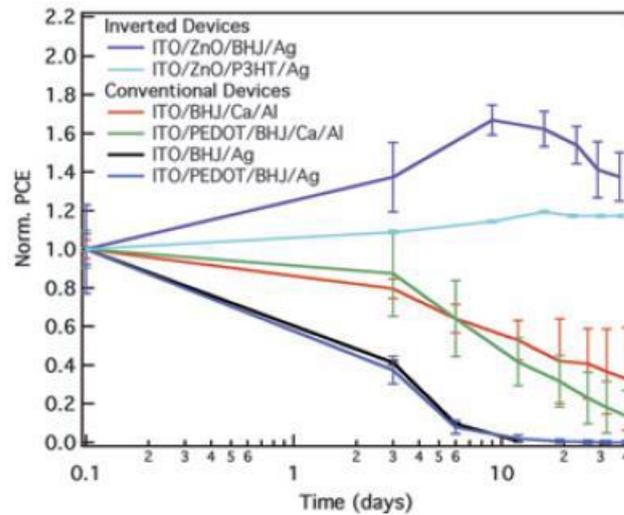


Figura 11. Eficiencia de la conversión de potencia (PCE) normalizada a lo largo del tiempo.¹⁷

A rasgos generales, el grado de degradación no se ve afectado en gran medida por la presencia o no de PEDOT: PSS para un electrodo negativo dado (comparar negro/azul y rojo/verde en la Figura 11). Este hecho, combinado con la dependencia en la elección del metal del electrodo negativo, indica que los cambios en la frontera metal-orgánico o en los electrodos metálicos son ampliamente responsables de la degradación observada.

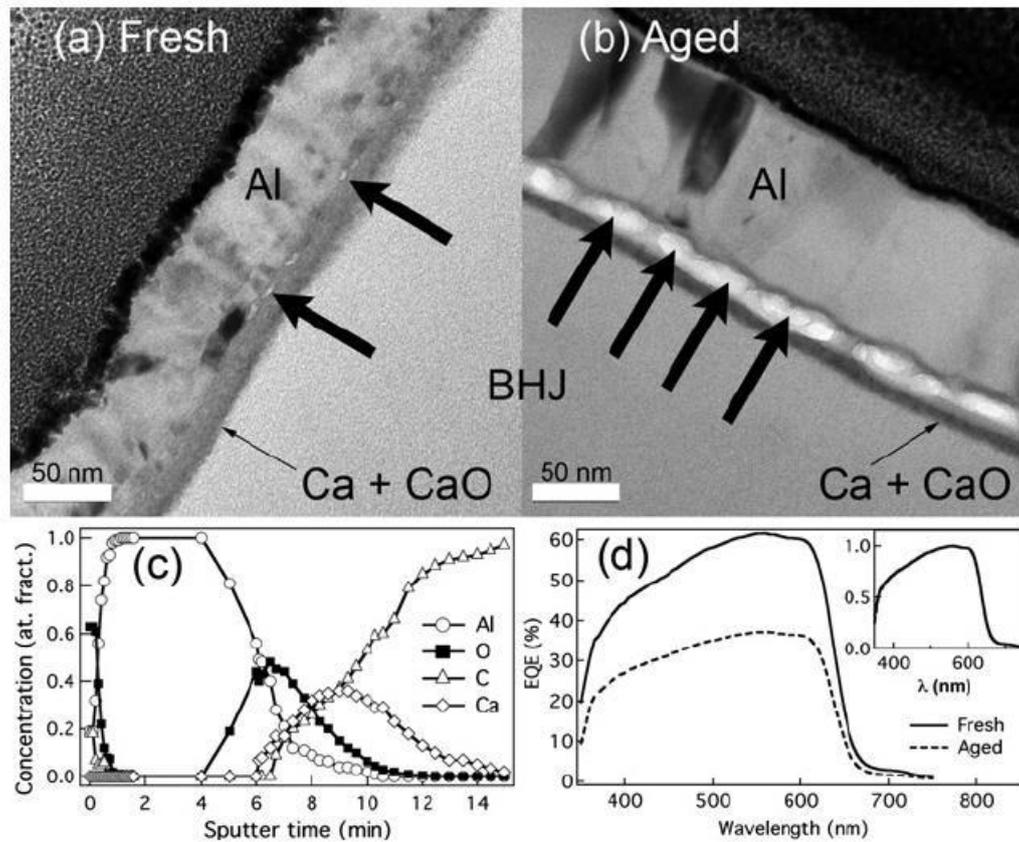


Figura 12. Imágenes TEM de dispositivos ITO/BHJ/Ca/Al recién preparados (a) y envejecidos (b). La capa activa está nombrada como BHJ, la capa de aluminio como Al, y la capa de calcio, que probablemente contiene una fracción significativa de óxido de calcio, como Ca + CaO. Las flechas indican regiones de formación de vacío en la frontera Ca/Al que crecen conforme el dispositivo envejece. (c) Análisis elemental determinado por espectroscopia Auger para el mismo dispositivo ya envejecido. (d) Eficiencia cuántica externa (EQE) para el mismo dispositivo recién preparado (línea sólida) y tras el envejecimiento (línea de rayas), y (dentro) una gráfica del EQE normalizado (las curvas para el dispositivo recién preparado y envejecido son indistinguibles).¹⁷

M.T., Lloyd y otros, en su artículo “Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells” realizaron un estudio en el cual se procedía a cortar distintas células y observar la composición y el estado de las distintas fases, mostrado en la Figura 12. Analizando estos cortes, se puede observar que la capa P3HT:PCBM no muestra signos de segregación de fases. Las regiones marcadas en blanco indican la no dispersión de electrones o regiones indistinguibles del fondo de vacío, a las que llamaremos “vacíos”. A medida que el dispositivo envejece, los vacíos van creciendo en la capa de Ca, lo que resulta en una formación de vacíos extensivos que vuelve porosa a dicha capa de Ca. Como no se han encontrado capas porosas en la superficie externa del electrodo de Al, podemos afirmar que la formación de los vacíos está mucho más presente en el electrodo de Ca que en el de Al. Adicionalmente al fijarnos en la imagen vemos que una gran fracción de la superficie entre el Ca y el Al contendrá vacíos, lo que claramente disminuye el contacto físico y reduce la eficiencia del Ca como colector de electrones de baja función de trabajo.



*Trabajo Fin de Grado:
Fabricación y optimización de células solares poliméricas en configuración invertida*

La figura 12 c) nos muestra un perfil de una muestra de ITO/BHJ/Ca/Al envejecida empezando desde la superficie externa del electrodo de aluminio (0 minutos) hasta una alta señal de carbono que indica la posición final de la capa BHJ (15 minutos). Estos resultados indican la presencia de una fina (visible en la figura 15b) capa de Al_2O_3 y contaminación de carbono en la superficie externa del electrodo. Debajo de la capa de Al, en el punto medio entre la caída de la señal del Al y la subida de la de Ca, podemos ver un pico en la concentración de oxígeno elemental en la superficie. Esto corresponde a la localización de la densidad más alta de vacíos en las imágenes TEM. Después de que la señal de oxígeno empiece a decaer, vemos un pico en la señal de Ca y una cola relativamente larga extendiéndose en la capa orgánica, indicando las mezclas o reacciones del Ca con los componentes orgánicos.

La figura 12 d) muestra el espectro de eficiencia cuántica externa (EQE) para un dispositivo representativo probado inmediatamente después de su fabricación y tras 40 días, demostrando claramente una bajada significativa en la densidad de corriente debido al tiempo. Sin embargo, las curvas EQE normalizadas (representadas en la esquina superior derecha) para los dispositivos nuevo y viejo aparecen superpuestas. El comportamiento del EQE normalizado, que no se ve afectado por la triplicación en la resistencia de contacto del dispositivo, proporciona una prueba de que la degradación de los dispositivos al aire no está causada por cambios morfológicos en la capa activa o por oxidación de los polímeros. Por lo tanto, la degradación en los dispositivos convencionales BHJ con electrodos Ca/Al es debida en gran medida a la oxidación y a la formación de un vacío extensivo en el electrodo Ca/Al.

Entre los dispositivos convencionales, los que emplean plata como extractor de electrones (comparados con los de Ca/Al) se degradan a una mayor velocidad. Específicamente, después del día 11 la polaridad de los dispositivos ITO/BHJ/Ag cambia de signo, los electrones pasan a transferirse al ITO y los agujeros a la plata, mientras todavía mantienen una pequeña fotocorriente y fotovoltaaje (1.7mAcm^{-2} y 30mV , respectivamente). Así, concluimos que la función de trabajo del electrodo de Ag debe haber aumentado por encima de la del ITO. Estos resultados confirman que la degradación de los dispositivos emana de cambios en los niveles de energía de los electrodos, y no de cambios morfológicos o químicos en la capa activa polimérica.

Como se ha comentado anteriormente, en contraste con la degradación encontrada en los dispositivos convencionales en oscuridad, los dispositivos invertidos (utilizando ITO/ZnO como extractor de electrones y plata como extractor de agujeros) resultan beneficiados del aumento de la función de trabajo de la plata con el tiempo. Para la estructura ITO/ZnO/BHJ/Ag, el I_{sc} , el V_{oc} , y el FF aumentan durante los primeros ~ 10 días hasta un pico que representa una mejora del 67% comparado con el valor inicial, tal y como muestra la Figura 11. A partir de este pico, el FF y el I_{sc} caen siguiendo el comportamiento de los dispositivos convencionales, pero todavía mantiene un PCE $\sim 30\%$ mayor que su valor inicial al cabo de 40 días.



2. Procedimiento experimental

2.1. Introducción

A continuación se procederá a la explicación detallada del proceso experimental seguido para la fabricación y el estudio de dispositivos a nivel de laboratorio.

Es importante tener en cuenta que, salvo en los casos que se diga lo contrario, todas las células han sido fabricadas siguiendo las mismas pautas y las mismas cantidades de materiales, con el fin de que la comparación de datos entre dispositivos fabricados en distintos días sea lo más fiable posible. Sin embargo, habrá factores que no podemos controlar como una posible composición distinta del ambiente de trabajo (temperatura, humedad relativa, etc.) que pueden generar cambios en el comportamiento de los dispositivos durante la caracterización.

La mejor manera de observar cómo reacciona nuestra célula ante el estímulo lumínico es, como ha sido comentado anteriormente, observando el valor y la variación de sus parámetros característicos: eficiencia, V_{OS} , I_{SC} y FF entre los más destacados. Estas variables serán estudiadas por separado y se observarán sus tendencias, con el fin de poder obtener un modelo de comportamiento válido.

La fabricación de los dispositivos, aunque ha tenido lugar en el laboratorio, se ha llevado a cabo de forma que pueda realizarse un posterior escalamiento hacia una producción continua en la industria, por lo que se ha buscado reducir tiempos y temperaturas con el fin de minimizar el gasto de energía.

2.2. Equipo instrumental

Para la fabricación y optimización de las OSCs disponemos en el laboratorio de la instrumentación y los equipos que estas tareas requieren, los cuales serán descritos a lo largo de este apartado.



2.2.1. Fabricación

Balanza de peso

Para realizar las medidas pertinentes de peso de cada uno de los elementos presentes en las mezclas, haremos uso de la balanza analítica SARTORIUS CP124 S (figura 13), con escala de medida hasta 10^{-4} gr.



Figura 13. Balanza analítica SARTORIUS CP124 S.

Placas calefactoras

Para la optimización en el tiempo de la fabricación de las células haremos uso de dos placas calefactoras, con el fin de poder superponer el tratamiento térmico que se realiza tras la deposición del ZnO con el calentamiento y agitación de la disolución de la capa activa tras su fabricación.

Como placa calefactora encargada del calentamiento del ácido para la limpieza del ITO y del tratamiento térmico tras la deposición del ZnO utilizaremos la IKA C-MAG HS 7 mostrada en la Figura 14, que hace también la función de agitador magnético. Es de vitrocerámica y se caracteriza por tener una resistencia química muy alta.



Figura 14. Placa calefactora IKA C-MAG HS 7.



*Trabajo Fin de Grado:
Fabricación y optimización de células solares poliméricas en configuración invertida*

Como placa encargada del calentamiento y agitación de la disolución de la capa activa se hará uso de la placa/agitador AGIMATIC-N JP SELECTA mostrada en la Figura 15, encargado de mantener la disolución a una temperatura aproximadamente de 60°C y realizar a la vez un agitación magnético, con el fin de que a la hora de la deposición de la capa esta se encuentre bien homogeneizada.



Figura 15. Placa/agitador AGIMATIC-N JP SELECTA.

Ultrasonidos

Durante la etapa de limpieza del sustrato de partida con ITO será necesario realizar un tratamiento de ultrasonidos. Para ello, contamos con el baño de ultrasonidos BANDELIN SONOREX RK31H, mostrado en la Figura 16, que será el encargado de eliminar las impurezas sobrantes del proceso de arrancamiento de ITO.



Figura 16. Baño de ultrasonidos BANDELIN SONOREX RK31H.



Spin coater

Para lograr una deposición lo más homogénea posible de las distintas capas que forman la célula utilizaremos el spin coater SCS G3P8 Cookson Electronics, Figura 17. Dependiendo de cuál sea la capa que queremos depositar variarán los tiempos y la velocidad de giro.

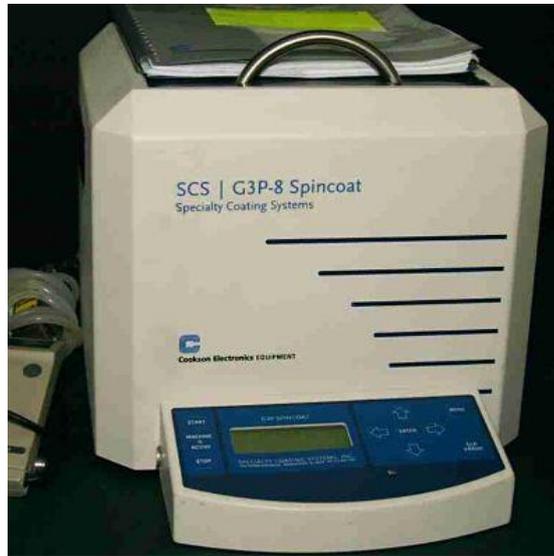


Figura 17. Spin coater SCS G3P8 Cookson Electronics.

Horno

Tras la deposición de la capa activa, el dispositivo debe someterse a un tratamiento térmico consistente en estar a 120°C durante aproximadamente 30 minutos. Para ello contamos con un horno calefactor Memmert (Figura 18), el cual dispone de espacio y potencia más que suficientes para realizar este tratamiento a toda la tanda de células que se hayan fabricado esa jornada.



Figura 18. Horno calefactor Memmert.



Instrumentos de vacío

La deposición de los electrodos de plata se hará haciendo uso de vacío y corriente eléctrica. Para ello vamos a necesitar los siguientes equipos:

Cámara de vacío: Figura 19. Será aquí donde se pondrán las células sobre las que se quiere depositar el electrón de plata, con el fin de que el filamento evapore en todas las direcciones y quede una fina capa de plata sobre la parte de la célula deseada.



Figura 19. Cámara de vacío.

Bomba de vacío: Figura 20. La bomba LEBOLD AG DIVAC 2.5T es la encargada de generar vacío en la cámara.



Figura 20. Bomba de vacío LEBOLD AG DIVAC 2.5T.

Medidor y controlador de bomba turbomolecular: Figura 21. Gracias al medidor y controlador PFEIFFER VACUUM DCU 150 podremos controlar en estado en el que se encuentra la segunda bomba que toma parte en el proceso de generación de vacío, así como información sobre la presión interna de la cámara.



Figura 21. Medidor y controlador PFEIFFER VACCUM DCU150.

Fuente de energía eléctrica: Figura 22. Para conseguir la evaporación del filamento de plata hace falta aumentar de forma considerable su temperatura. Para ello, se hace pasar dicho filamento por un hilo enrollado de tungsteno, el cual se conecta a una fuente eléctrica DELTA ELEKTRONIKA SM 45-70 D, con la que se controla la corriente que queremos que circule por el hilo de tungsteno.



Figura 22. Fuente DELTA ELEKTRONIKA SM 45-70 D.



2.2.2. Caracterización

Simulador solar

Es el aparato encargado de generar un haz de luz lo más parecido posible a la solar, de forma que podamos obtener valores de caracterización válidos. El modelo utilizado es el SUN 2000 ABET TECHNOLOGIES, representado en la Figura 23.



Figura 23. Simulador solar SUN 2000 ABET TECHNOLOGIES.

Electrómetro y fuente de voltaje

Ambos representados en la Figura 24, utilizados para enviar a la célula un potencial desde -1V hasta 1V e ir midiendo la corriente generada, para obtener posteriormente los valores de todos los parámetros característicos.



Figura 24. Electrómetro y fuente de voltaje programable 230 KEITHLEY.



Bomba de vacío

Para la caracterización de algunos de los dispositivos fabricados se ha optado por estudiar su evolución si se almacenan de forma continua en vacío. Para ello, hacemos uso de la bomba representada en la Figura 25, que tendrá la potencia suficiente para tal efecto.



Figura 25. Bomba SÜSS MicroTec MP 1.

Caja de vacío

Se trata del recipiente con cierre estanco donde es depositada la célula que quiera medirse en condiciones de vacío. La conexión al electrómetro y fuente de voltaje se realizará mediante la ayuda de pinzas, tal y como se puede observar en la Figura 26, preservando siempre el cierre hermético del recipiente. A la caja irá conectada la bomba citada en el punto anterior.

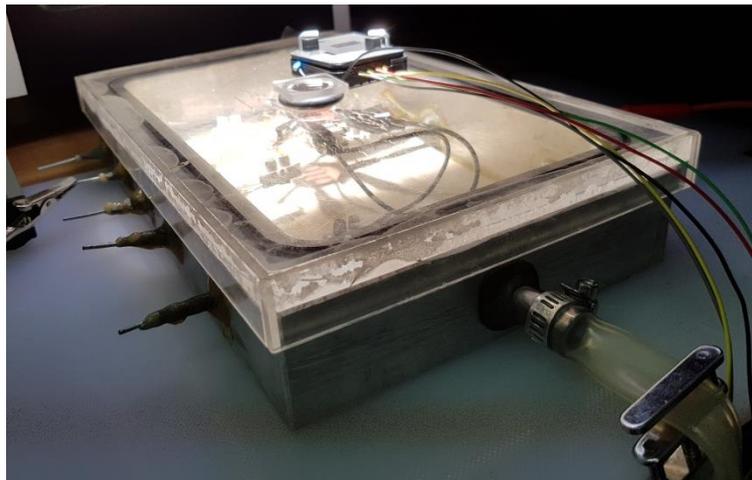


Figura 26. Caja de vacío para la caracterización.



Cajas de medida

Para la correcta caracterización de las 4 células presentes en un sustrato hacemos uso de una caja de medida realizada mediante impresión 3D con las medidas exactas de los sustratos (Figura 27). En el laboratorio de caracterización contamos con 4 de estas unidades, de forma que podemos estar midiendo de forma continua 4 sustratos distintos.

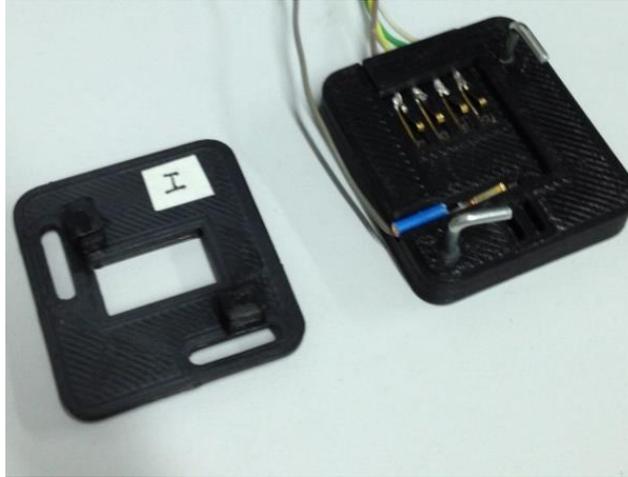


Figura 27. Cajas de medida para la caracterización.

2.3. Materiales

Los materiales que se han utilizado para la fabricación a nivel de laboratorio de las OSCs son los que se describen a continuación:

- Sustratos de vidrio con una capa de ITO.
- Ácido de limpieza (20% HCl , 5% HNO_3).
- Acetato de zinc dehidratado.
- 2-Metoxietanol 99.5%.
- Etanolamina.
- PCBM 99%.
- P3HT.
- 1,2-Diclorobenceno 99%.
- Isopropanol o propan-2-ol.
- Filamento de plata de 0.25mm de diámetro.

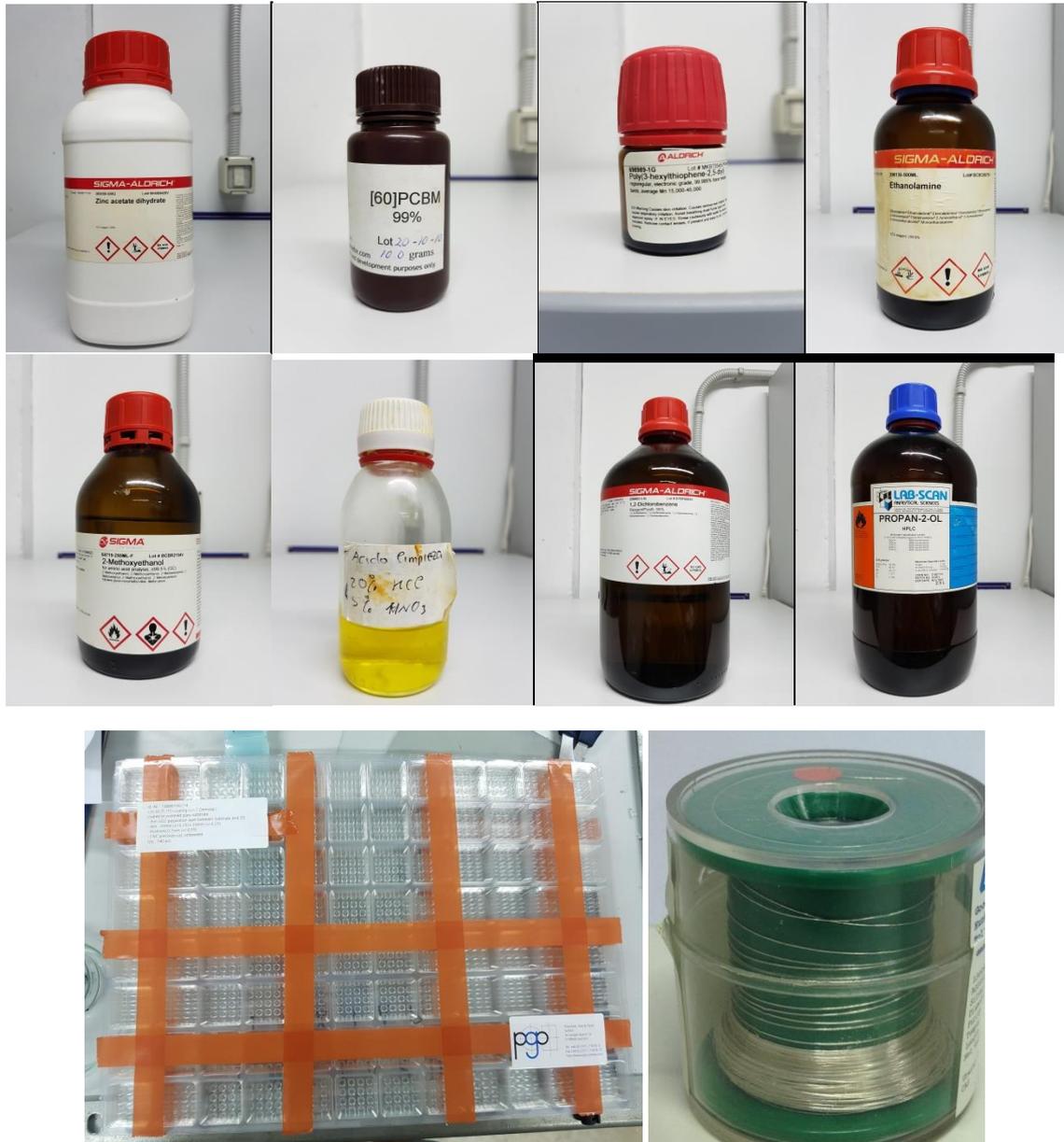


Figura 28. Materiales necesarios para la fabricación de OSC. En orden: acetato de zinc dehidratado, PCBM, P3HT, etanolamina, metoxietanol, ácido de limpieza, diclorobenceno, isopropanol, sustratos con ITO, filamento de plata.



2.4. Proceso de fabricación

El proceso de fabricación de las células solares orgánicas se realizará siguiendo una receta de la forma más controlada posible, de forma que las células sean lo más parecidas posibles entre sí y la comparación de parámetros sea fiable. La receta que se seguirá es la que se procede a detallar en este apartado, siguiendo el mismo orden de su ejecución.

2.4.1. Eliminación de ITO

El punto de partida de la célula es un sustrato de vidrio con forma cuadrada el cual lleva una fina capa de ITO en una de sus caras (Figura 29). Como se ha explicado anteriormente, buscamos que el ánodo de ITO no ocupe todo el sustrato, si no aproximadamente 1 ó 2 milímetros más de la mitad. Por tanto, para poder eliminar la zona no deseada de ITO utilizaremos ácido de limpieza 20% HCl 5% HNO_3 .

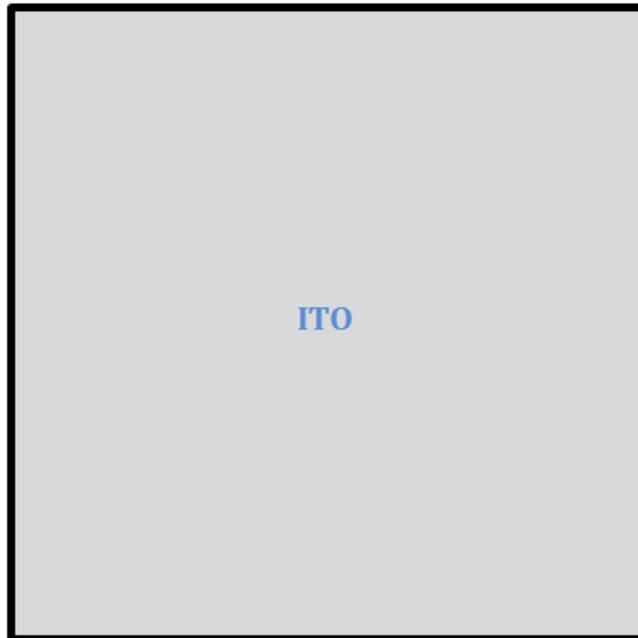


Figura 29. Simulación de sustrato de vidrio con capa de ITO.

Con ayuda del soporte mostrado en la Figura 30, medimos con relativa precisión la cantidad de ITO que queremos mantener en el sustrato. Para ello, lo ponemos sobre el soporte y a la altura de la línea marcada colocamos una tira de papel celo, con el fin de que la parte de ITO tapada por el papel quede protegida del ataque con ácido.

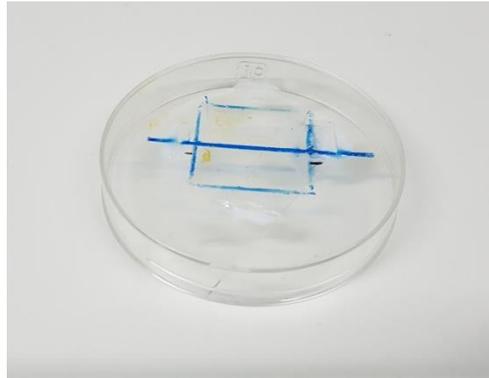


Figura 30. Soporte para eliminación de ITO.

Realmente no es con el ácido en sí con lo que se realiza la limpieza, si no con vapores del mismo (de esta forma ahorramos bastante en ácido). Para ello, colocamos un vaso con una cierta cantidad de ácido sobre la placa calefactora a 85°C y sobre él, con ayuda de unas pinzas, suspendemos el sustrato de forma que no quede en contacto con el ácido pero sí lo suficientemente cerca como para que los vapores de este actúen sobre la cara no tapada por el papel celo, tal y como se muestra en la Figura 31. Es importante asegurarse de que el papel celo quede bien pegado y sin huecos, ya que los vapores de ácido podrían colarse por los mismos y eliminar partes de ITO que queremos mantener.



Figura 31. Proceso de eliminación de ITO.

Tras 15 minutos aproximadamente retiramos el sustrato y, después de limpiarlo con agua destilada, comprobamos con ayuda de un multímetro que la capa de ITO haya sido correctamente eliminada. En caso contrario, repetimos el proceso hasta que así sea. El aspecto de la célula debe ser parecido al simulado en la Figura 32.

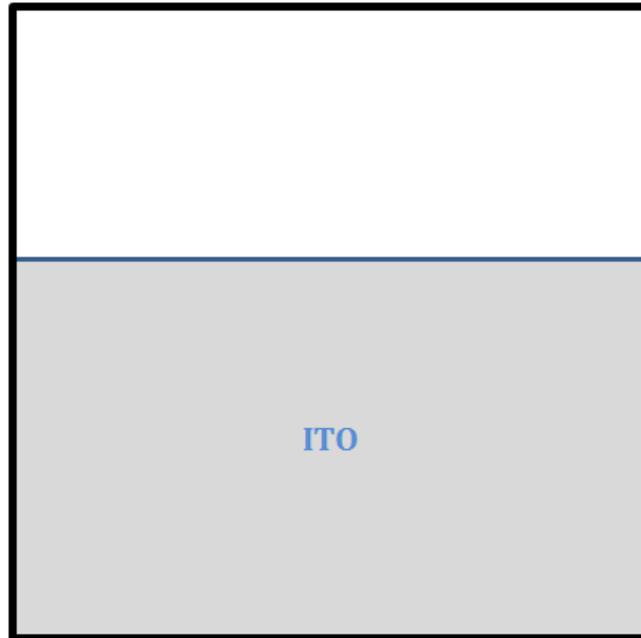


Figura 32. Simulación de sustrato tras eliminar ITO.

2.4.2. Limpieza del sustrato

Tras eliminar el ITO, el sustrato debe someterse a un proceso de limpieza debido a los restos residuales que pueda haber dejado el papel celo que protegía la capa de ITO. Haremos uso para ello del baño de ultrasonidos, el cual se hará en dos etapas:

- Primera etapa: se introduce el sustrato sumergido en un vaso con isopropanol, de forma que quede en vertical como muestra la Figura 33 (para que los residuos caigan por acción de la gravedad sobre el suelo del vaso y no sobre las células). Este vaso de isopropanol será introducido en el baño de ultrasonidos rodeado por agua destilada. Encendemos el baño y esperamos aproximadamente 15 minutos.
- Segunda etapa: pasado el tiempo de espera de la primera etapa, repetimos la operación pero esta vez el sustrato irá sumergido en un vaso con agua destilada en lugar de isopropanol. Nuevamente, encendemos el baño y esperamos 15 minutos.



Figura 33. Proceso de limpieza con baño de ultrasonidos.

2.4.3. Preparación de ZnO

La preparación de la capa de ZnO se hará siguiendo el siguiente proceso (las cantidades nombradas son para la fabricación de 4 sustratos):

1. Con ayuda de la balanza analítica introducimos 0.16 gr de acetato de zinc dehidratado en un vial de vidrio, el cual será el recipiente de la disolución de ZnO previo a su deposición.
2. Haciendo uso de una micropipeta automática, introducimos en el vial 960 μ l de metoxietanol.
3. A continuación, vertemos 40 μ l de etanolamina con ayuda de la micropipeta, habiendo cambiado previamente la boquilla de esta para prevenir residuos indeseados.
4. Finalmente, agitamos manualmente el vial durante aproximadamente 1 minuto y la capa de ZnO estará lista para su deposición. El aspecto final es el mostrado en la Figura 34.

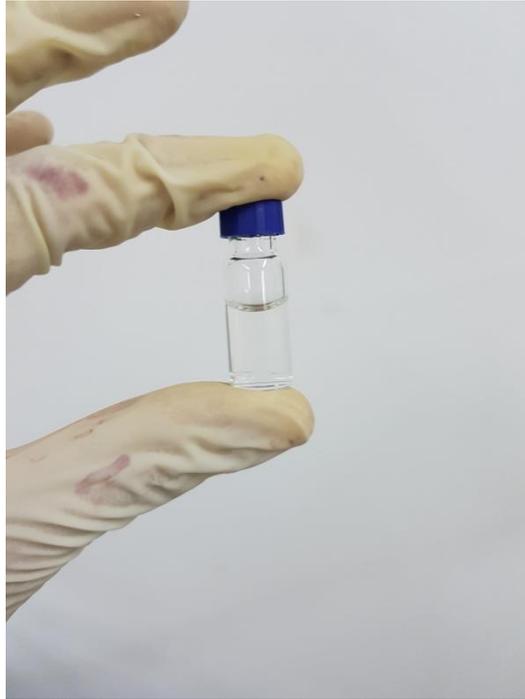


Figura 34. Disolución de ZnO en vial de vidrio.

2.4.4. Preparación de la capa activa

La disolución de la capa activa se realizará a partir de una molécula (PCBM) y un polímero (P3HT) con un ratio de 1:0,8. El proceso a seguir será el siguiente (las cantidades descritas son para la realización de 4 sustratos):

1. Con ayuda de la balanza analítica introducimos 8.4 mg de P3HT en un vial de vidrio, el cual será el recipiente de la disolución de capa activa.
2. Nuevamente, introducimos 8 mg de PCBM en el mismo vial.
3. Haciendo uso de una micropipeta automática, introducimos 400 μ l de diclorobenceno.
4. Finalmente dejamos el vial en una placa/agitador a 60°C, para que cuando se vaya a hacer uso de la capa activa, esta se encuentre en una disolución lo más homogénea posible.

El aspecto final de la disolución de capa activa es el mostrado en la Figura 35. Es importante que a la vista sea transparente y no se observen precipitados.



Figura 35. Disolución de capa activa en vial de vidrio.

2.4.5. Deposición de ZnO

Una vez tengamos el sustrato limpio y las disoluciones hechas, podemos pasar a la deposición de las mismas haciendo uso del spin coating.

Para que la disolución de ZnO deposite de forma correcta (mojando toda la superficie del sustrato sin que forme una única gota), utilizaremos una pequeña cantidad de isopropanol. Lo que haremos será introducir el sustrato en el spin coating y lo hacemos girar a 800rpm a la vez que incorporamos al vuelo entre 2 y 5 gotas de isopropanol.

Tras introducir el isopropanol, esperamos unos 10 segundos (lo suficiente para que se haya esparcido por toda la superficie sin llegar a secarse) y procedemos a la deposición de ZnO (unos 250 μ l). Programamos el spin coating de forma que gire a 800rpm durante 30 segundos.

Una vez pasados los 50 segundos, procedemos a la limpieza de bordes del ZnO. Para ello nos ayudamos de bastoncillos de algodón, los cuales mojaremos con isopropanol, de forma que al realizar presión sobre la capa de ZnO el isopropanol la disuelve y podemos dotar a dicha capa de ZnO de la forma que deseemos. Se intentará seguir siempre unas medidas fijas para todas las células fabricadas: eliminamos 3mm de la zona con ITO y 2mm de la zona sin ITO. La apariencia de la célula tras este proceso debe ser parecida a la simulada en la Figura 36.

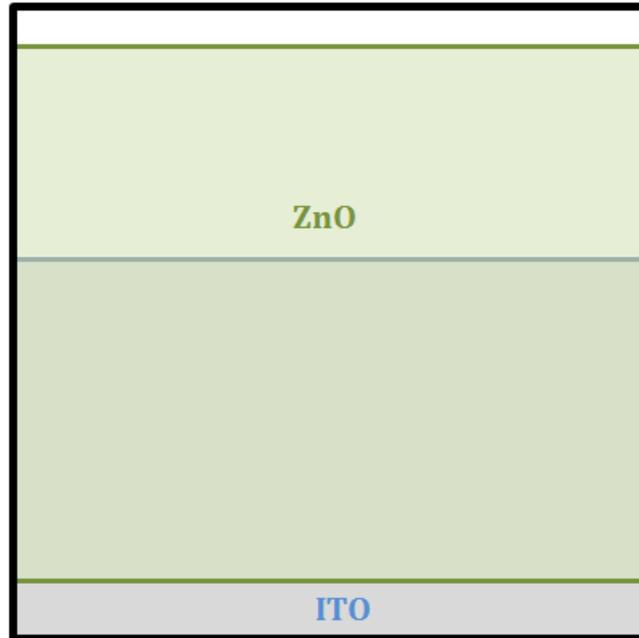


Figura 36. Simulación de sustrato tras haber depositado y limpiado la capa de ZnO.

Tras la limpieza de bordes y para el correcto asentamiento de la capa de ZnO, se someter al sustrato a un tratamiento térmico consistente en ser calentado a 180°C durante 5 minutos, haciendo uso de la placa calefactora. Es importante que dicha placa se haya precalentado previamente, ya que si el calentamiento es progresivo la película de ZnO queda de color turbio.

2.4.6. Deposición de P3HT:PCBM (Capa Activa)

Tras finalizar los 5 minutos de tratamiento térmico, podemos pasar a la siguiente fase: la deposición de la capa activa.

El proceso a seguir es similar al del ZnO cambiando alguna de las variantes. Primero introducimos la célula en el spin coating y la hacemos girar a 800rpm mientras introducimos al vuelo entre 2 y 5 gotas de diclorobenceno, que tendrá la misma función que el isopropanol en el anterior apartado: hacer que el mojado superficial de la capa activa sea más eficaz. Nuevamente, esperamos 10 segundos y una vez pasado ese tiempo nos encontramos en disposición de añadir la capa activa (unos 60µl). Programamos el spin coating de forma que gire a 1000rpm durante 2 minutos.

Tras los 2 minutos y de igual manera que con el ZnO, hemos de limpiar los bordes del sustrato eliminando parte de capa activa. Para ello, haremos uso de bastoncillos de algodón mojados esta vez en diclorobenceno, que disolverá las zonas de película de capa activa sobre las que apliquemos presión. Las medidas que se intentará seguir para todas las células serán: 5mm de la zona con ITO y 1mm de la zona sin ITO. La apariencia tras este proceso será parecida a la simulada en la Figura 37.

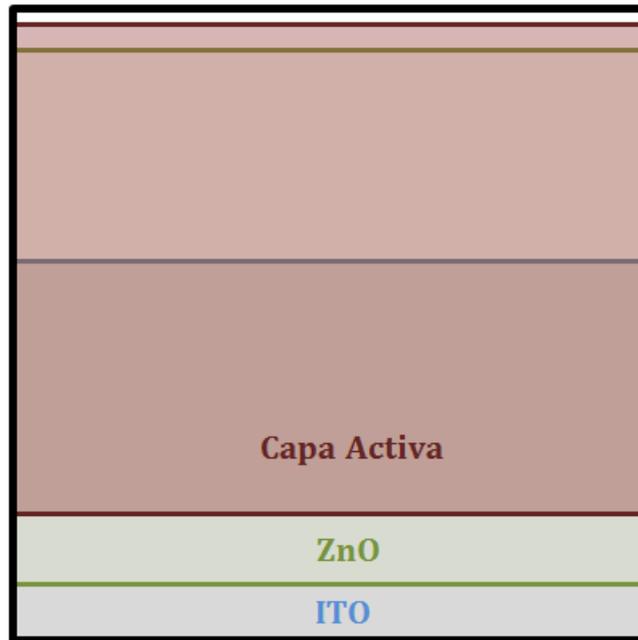


Figura 37. Simulación del sustrato tras haber depositado y limpiado la capa activa.

A continuación se someterá la célula a un tratamiento térmico para el correcto asentamiento de las capas depositadas, consistente en calentar durante 30 minutos en el horno calefactor a 120°C.

2.4.7. Deposición de electrodos de Ag

Llegados a este punto, el paso final para la fabricación de los dispositivos será el de la deposición de los electrodos de plata. Para ello, tal y como se ha explicado con anterioridad, nos serviremos de una cámara de vacío, una bomba y una fuente de energía eléctrica. Lo que queremos conseguir con esto es disminuir la presión que rodea la plata (llegando a valores del orden de 10^{-5} mbares) y aumentar a la vez su temperatura haciendo pasar corriente eléctrica por el material (unos 6A aproximadamente), de forma que la plata pase de estado sólido a gaseoso de forma casi instantánea, evaporando en todas direcciones y, por tanto, en el sustrato colocado enfrente, depositándose así una película de Ag que hará la función de cátodo del dispositivo.

Como resulta lógico, no queremos que la película cubra toda la superficie del sustrato. Para conseguir que la plata solo se adhiera a las zonas deseadas, contamos con una serie de máscaras metálicas (Figura 38) sobre las que irán montadas las células. Estas máscaras cuentan con una serie de muescas con la forma exacta que deben tener los electrodos de plata, por lo que simplemente habrá que montar las células entre ellas y colocarlas dentro de la caja de vacío.



Figura 38. Máscaras metálicas para la deposición de Ag.

También habrá que preparar el filamento de plata para su evaporación. Para ello, nos servimos de un hilo de tungsteno enrollado en espiral el cuál irá conectado a los dos electrodos de la fuente de energía, de forma que al introducir el filamento de plata por el hilo enrollado, circule por este la corriente y aumente por tanto su temperatura. El aspecto final que debe tener es el mostrado en la Figura 39.



Figura 39. Hilo de tungsteno con 2 filamentos de plata en su interior.

Durante la evaporación de la plata puede suceder que impurezas presentes en los propios filamentos evaporen primero y queden por tanto adheridas a la superficie de nuestro dispositivo, produciendo efectos no deseados en el mismo. Para evitar esto, se ha incorporado a la caja de vacío una pantalla metálica entre la zona en la que se ubica la plata a evaporar y el lugar donde se ubican los sustratos. Esta pantalla está dotada de una movilidad rotativa, de forma que podemos “tapar” o “destapar” las células en cualquier momento. Sin embargo, el proceso de evaporación ocurre de una forma casi instantánea, por lo que habrá que estar muy pendientes de cuándo quitar esta pantalla.

Una vez montados los filamentos de plata y las células en las máscaras, procedemos al proceso de evaporación siguiendo los siguientes pasos:



*Trabajo Fin de Grado:
Fabricación y optimización de células solares poliméricas en configuración invertida*

1. Encendemos la bomba de vacío LEBOLD, que servirá como punto de partida de vacío para la segunda bomba (más potente). Encendemos a la vez el medidor de presión para saber cuándo encender la segunda bomba.
2. Una vez alcanzados los ~ 2 mbares de presión, encendemos la segunda bomba para conseguir un buen vacío en la cámara.
3. La plata estará lista para evaporar cuando se alcance una presión del orden de 10^{-5} mbares. Cuando se llegue a esa presión, se procede a encender la fuente de energía eléctrica.
4. El aumento de temperatura lo haremos controlando la corriente. Para que el material no se resienta, el control de corriente se hará de forma gradual: iremos aumentando 0.5A cada 30 segundos aproximadamente.
5. Una vez llegados a los 5A (valor de corriente que genera una temperatura muy cercana a la de evaporación de plata a bajas presiones) quitamos la pantalla metálica contra impurezas y seguimos aumentando la corriente, con especial atención pues la plata debe estar a poco de pasar a estado gas.
6. El cambio de estado se produce de una manera muy notoria: el voltaje aumenta de golpe y se observa una luz muy incandescente en el hilo de tungsteno. Cuando lleguemos a este punto, mantenemos ese estado durante 1 ó 2 minutos para asegurarnos que la plata evapora por completo.
7. Finalmente, descendemos la corriente de forma gradual, apagamos las bombas y esperamos 15 minutos a que se normalicen las condiciones dentro de la cámara. Pasado este tiempo, nuestros dispositivos se encuentran listos para su uso.

El aspecto que deberán tener los dispositivos será el simulado en la Figura 40. Un caso real es el mostrado en la Figura 41.

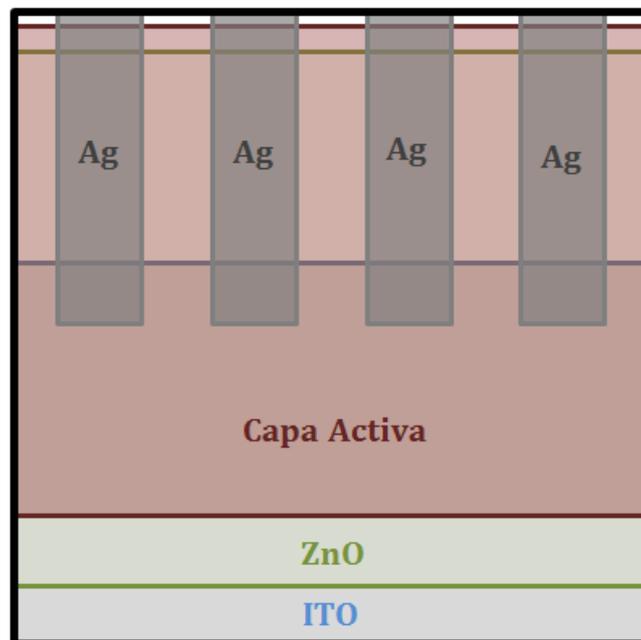


Figura 40. Simulación de OSC acabada.

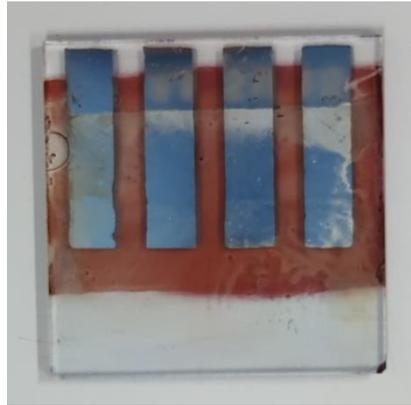


Figura 41. OSC fabricada en el laboratorio.

2.5. Proceso de caracterización

El proceso de caracterización se llevará a cabo gracias a un simulador solar configurado en el espectro solar AM1.5, que sería el correspondiente a nuestra latitud en España. Así mismo, se cuenta con la ayuda de un electrómetro, una fuente de voltaje y una computadora con el programa LabVIEW (encargado de controlar y monitorizar el proceso).

El barrido que se hará será generalmente de 30 pasos, salvo en algunos casos en los que se ha realizado de 100 pasos para afinar en la medida de ciertos parámetros como el V_{OC} . Dicho barrido se realizará desde -1V hasta 1V, de forma que se puedan obtener las curvas I-V para cada una de las células, así como sus parámetros característicos: I_{SC} , V_{OC} , I_{max} , V_{max} , PCE y FF.

El proceso de caracterización es un proceso sencillo. Lo primero que debemos hacer es crear en el ordenador una carpeta para guardar los datos de la tanda de células que queremos caracterizar, copiamos la dirección de la carpeta y la pegamos en el apartado correspondiente de la interfaz mostrada por LabVIEW (Figura 42).



Figura 42. Interfaz del programa LabVIEW.



Luego, debemos medir de forma aproximada el área útil de las células e introducir este dato en el apartado correspondiente del LabVIEW. Como sabemos, un sustrato fabricado contiene 4 células fotovoltaicas (que nombraremos de la letra A a la D) en aquellas 4 zonas donde coinciden las capas que han sido depositadas (ver Figura 43).

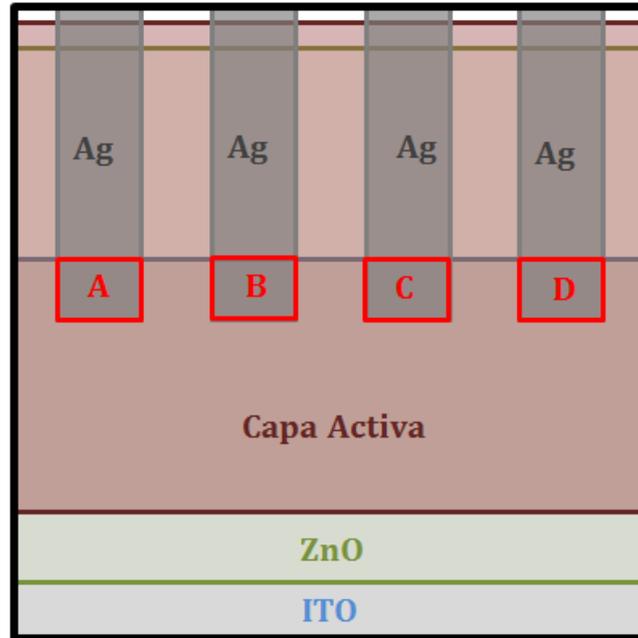


Figura 43. Representación de células presentes en un sustrato.

Una vez calculada el área de la célula (que suele estar comprendida entre 6 y 12 mm²), pasaremos a la colocación de los dispositivos sobre las cajas de medida. La célula será colocada de forma que la luz incida por la cara sobre la que no se han montado las capas, y haciendo coincidir los electrodos de plata con las patillas metálicas de las cajas de medida, que pueden verse en la Figura 27. Nos aseguramos de que la zona de ITO esté en contacto con la patilla metálica correspondiente a tierra y cerramos la caja.

Tras haber colocado el sustrato, lo ubicamos debajo del haz de luz generado por el simulador, nos aseguramos de que las fuentes de energía eléctrica estén conectadas y que hayamos metido todas las variables en el programa (barrido de -1V a 1V, número de pasos que se desean, irradiancia solar de 1000 W/m² y área de las células) y ya estaremos listos para la caracterización de las células. Tan solo hemos de pulsar el botón “Run” del programa y de forma automática se irán recogiendo los datos de las 4 células de los sustratos que hayamos seleccionado en un documento de texto.

Como ya se ha indicado antes, contamos con una caja de vacío de forma que las células puedan almacenarse y medirse en un ambiente libre de elementos atmosféricos que puedan estar influyendo en su eficiencia. El montaje de la célula en la caja de vacío se realizará mediante pinzas, las cuales irán en su interior conectadas a cada una de las 4 células presentes en el sustrato (Figura 44).

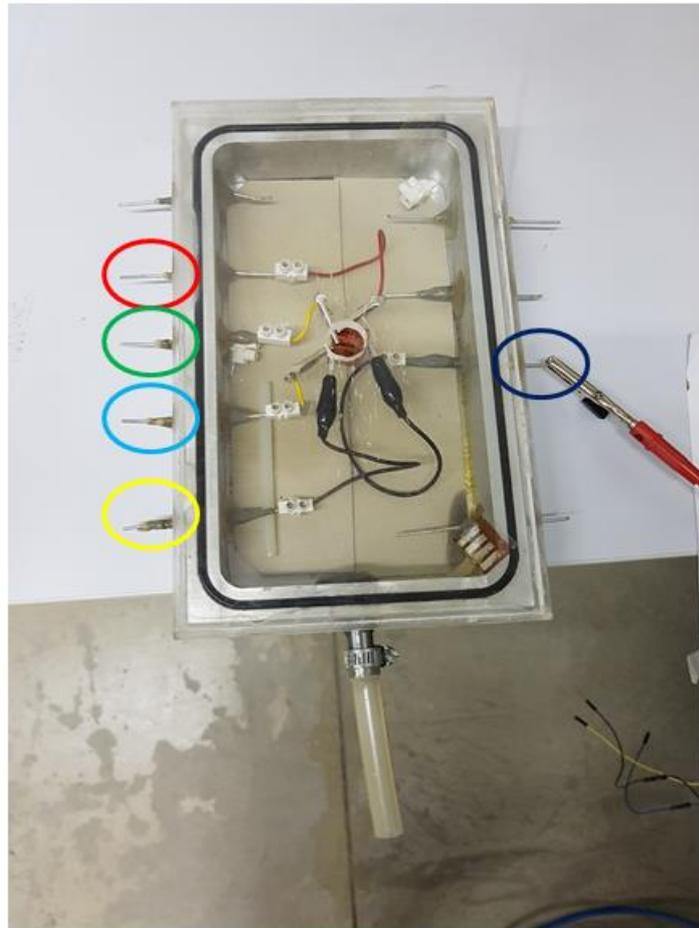


Figura 44. Caja de vacío para caracterización.

El montaje en las pinzas se hará de la siguiente forma: al metal marcado con el círculo rojo en la Figura 44 irá conectado el electrodo correspondiente a la célula A, al verde la B, al azul la C y al amarillo la D. Al marcado con el círculo azul marino irá conectada la zona de ITO (conexión a tierra). En el tubo que puede verse en una de las caras de la caja es donde irá acoplada la bomba encargada de generar vacío.

Se puede observar que las células no se colocan directamente bajo el cristal de la caja, si no que a la misma se le ha realizado un agujero para poder colocar un cristal de cuarzo encima. Esto es porque el cuarzo deja pasar el espectro de luz en su totalidad, de forma que los datos recogidos puedan asemejarse de manera lo más parecida posible a los de una célula sin obstáculos entre ella y el haz de luz.



3. Resultados y discusión

3.1. Introducción

Como se ha dicho al comienzo del proyecto, el objetivo que se planteó al inicio fue el del estudio de la optimización del proceso de fabricación de las OSCs y, de forma más particular, el estudio del fenómeno de evolución positiva que se experimenta tras almacenar las OSCs en oscuridad. Con este fin se ha realizado una investigación bibliográfica de los fenómenos que ocurren a nivel molecular en las distintas capas de las células al ser atacadas con rayos ultra violeta y al ser almacenadas en oscuridad, y se han encontrado resultados satisfactorios respecto a estos fenómenos en la capa de ZnO.

Jorgensen y otros determinaron que la conductancia del ZnO es variable y puede cambiar ante la exposición de rayos ultra violeta en presencia de oxígeno, siguiendo el proceso mostrado en la Figura 45.⁶⁹

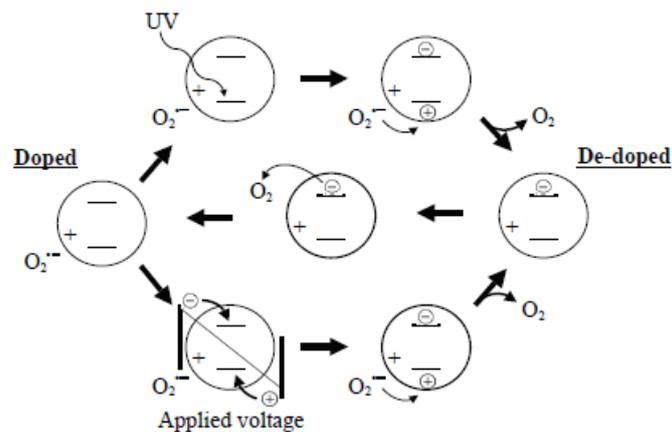


Figura 45. Mecanismo de interacción del ZnO ante la irradiación de rayos UV en presencia de oxígeno.⁶⁹

En las células orgánicas, esta conductancia puede tener efectos dramáticos. En estos casos, las curvas I-V iniciales tienen forma de S, que gradualmente cambia a una curva de dimensiones normales según el ZnO se va foto-oxidando. En la oscuridad, la célula sufre un proceso de evolución, y en la mayoría de los casos sus parámetros característicos mejoran.

Los efectos de la capa de ZnO en dispositivos con geometrías normales han sido investigados por Ferrera y otros.⁷⁰ El tiempo de vida de los dispositivos sin ningún ETL guardado en oscuridad era muy corto, en oposición a aquellos con ZnO. Se realizaron secciones transversales con microscopía electrónica y se comprobó que los dispositivos muestran que aparecen vacíos en la intercara Ag/P3HT:PCBM cuando no hay una capa de ZnO. Esto es debido al mecanismo de interacción antes comentado del ZnO en presencia de oxígeno.



Es por tanto por este efecto por lo que se ha decidido enfocar el proyecto al estudio de las OSCs en ambiente normal (es decir, en presencia de oxígeno) y en vacío, con el fin de comprobar qué efecto produce el oxígeno sobre nuestros dispositivos. Cabe destacar que en todos los resultados a continuación mostrados las células han sido almacenadas en oscuridad, solo siendo expuestas a la luz a la hora de realizar su caracterización.

3.2. Estudio de las curvas I-V

Como ya ha sido comentado, las curvas I-V nos ofrecen de una forma gráfica cómo está respondiendo nuestro dispositivo ante la incidencia de luz, y cómo evoluciona este con el tiempo. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

3.2.1. Células medidas en condiciones ambientales

Tras su fabricación, se ha realizado un estudio de la evolución de las células a lo largo del tiempo cuando estas son almacenadas en oscuridad y expuestas a unas condiciones ambientales normales. Se muestran tres ejemplos de tres de estas células.

OSC 23/02/17 R2-A

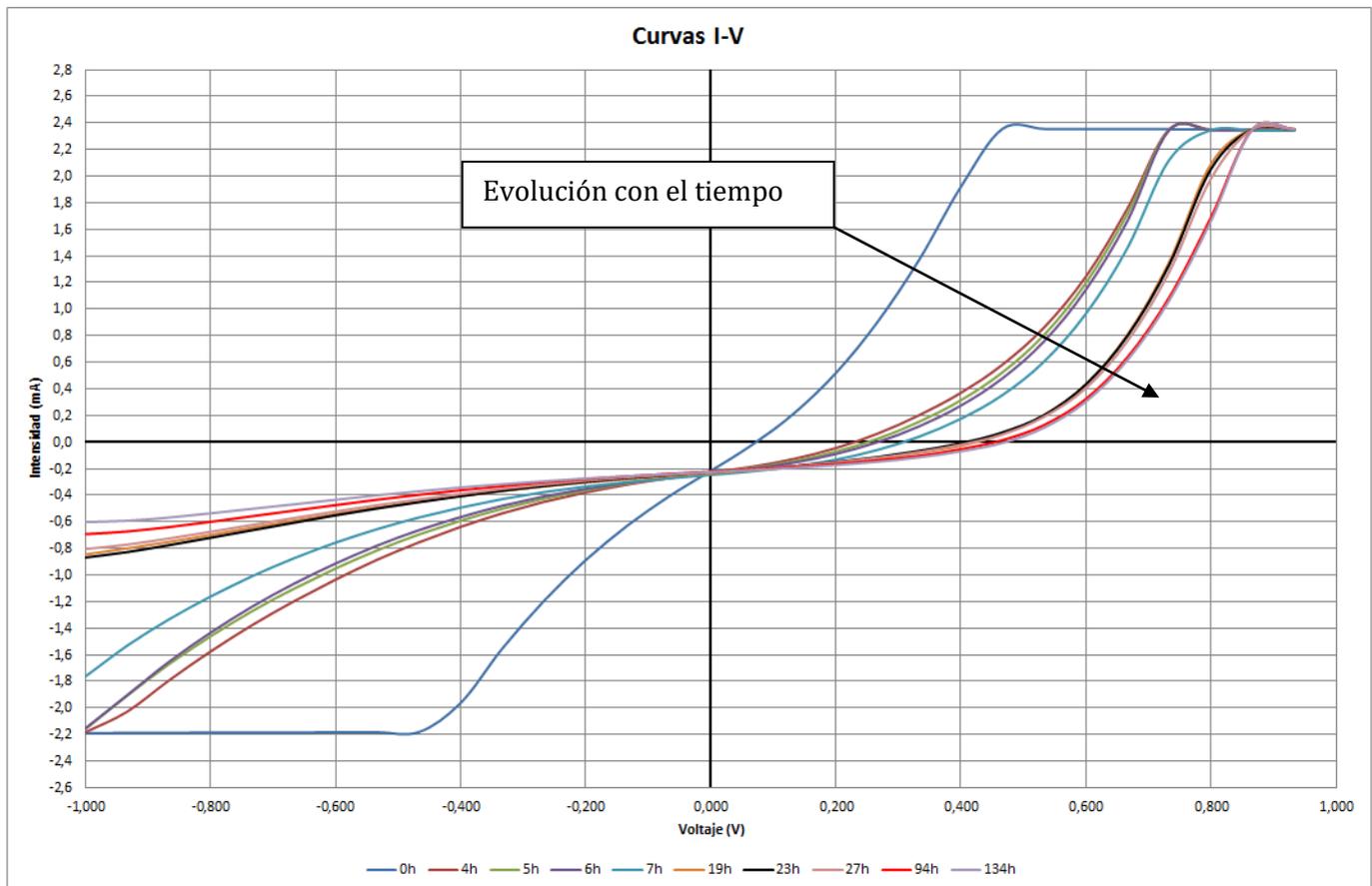


Figura 46. Curvas I-V de célula 23/02/15 R2-A.



OSC 27/03/17 R1-B

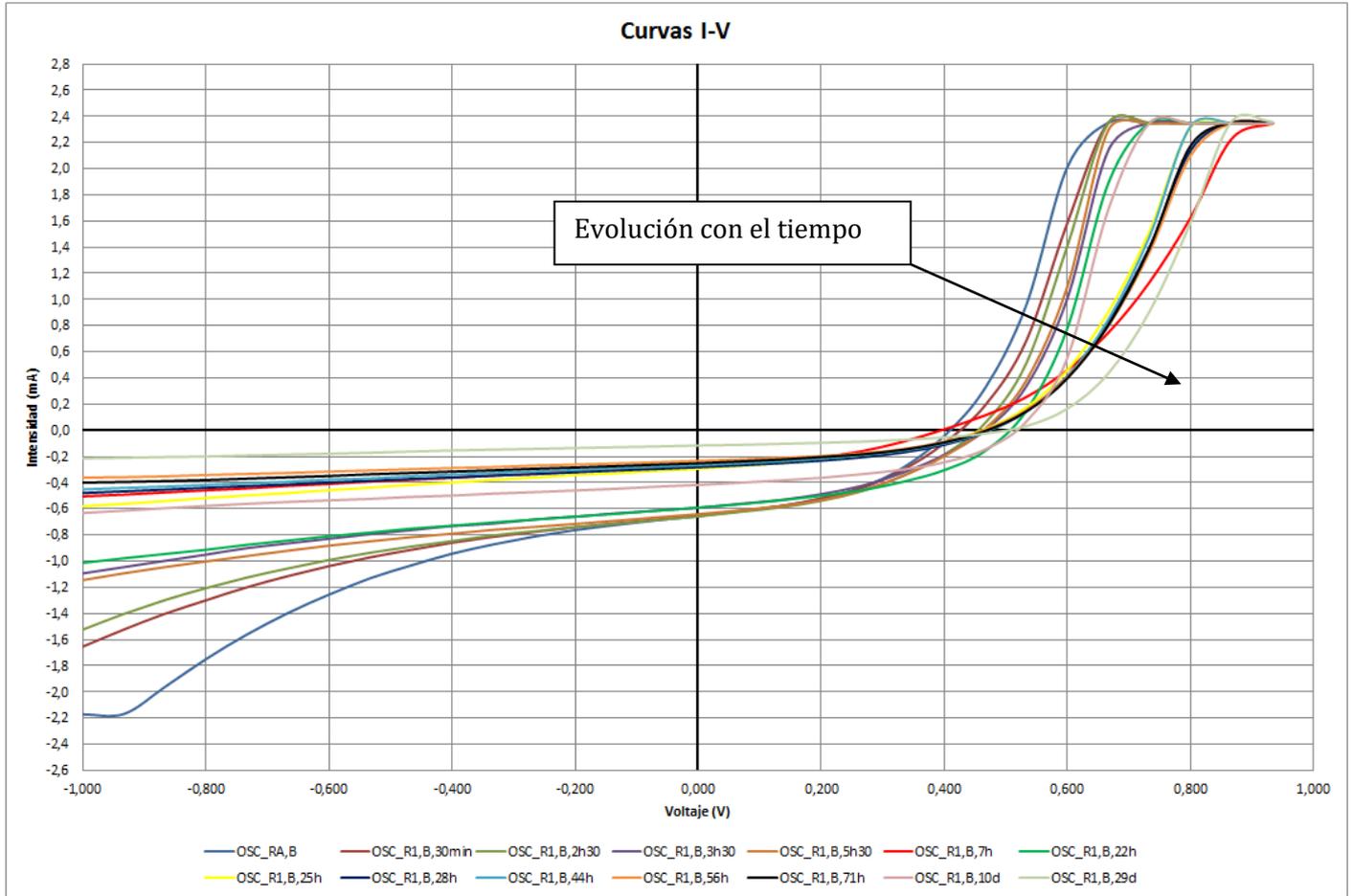


Figura 47. Curvas I-V de célula 27/03/17 R1-B.



OSC 23/02/17 R1-C

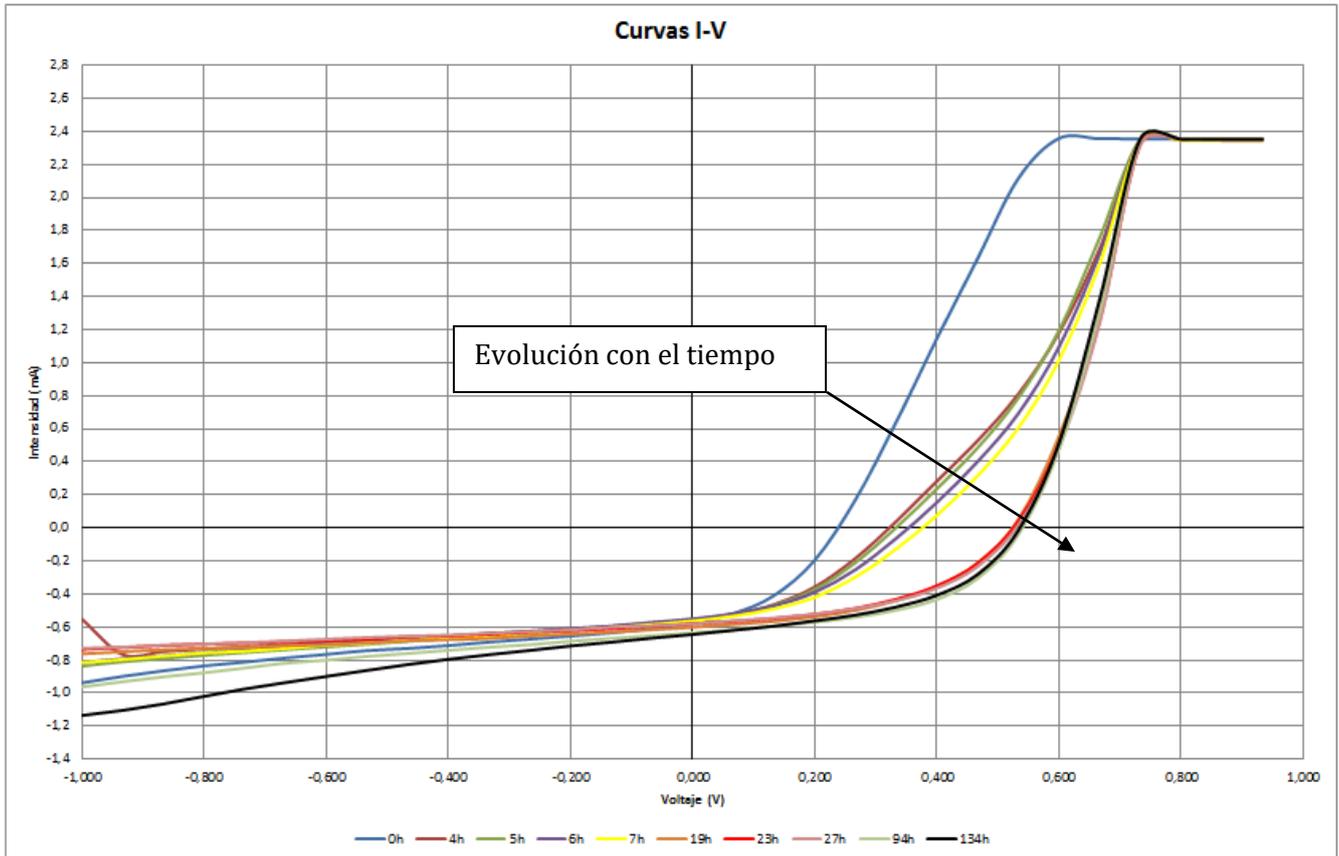


Figura 48. Curvas I-V de célula 23/02/17 R1-C.

Como se puede observar en ellas, las células fabricadas siguen una tendencia común: comienzan con forma de “S” y al cabo del tiempo adquieren una forma “J”. Esto es debido al proceso de degradación que las capas externas e internas de la capa sufren, debido principalmente a la oxidación por la exposición de las mismas al aire ambiente. Si las células no hubiesen sido almacenadas en oscuridad esta degradación sería mucho mayor y su funcionamiento quedará mermado mucho antes, ya que entraría en la ecuación una nueva variable: los rayos UV, que como sabemos atacan de forma agresiva la capa activa, lo que se traduce en una vida útil de la célula mucho menor.

También se pueden vislumbrar los efectos del almacenaje en oscuridad en alguna de las células: si nos fijamos en la célula R1-B fabricada el 27/03/17 (Figura 47), a las 7 horas (línea roja) la célula casi tiene de manera completa la forma “J” muy cercana al eje de abscisas, indicando que se encuentra en estado de degradación y proporcionando unos valores característicos muy pobres. Sin embargo, se dejó almacenada en oscuridad durante 15 horas y en siguiente curva tomada (línea de 22h color verde) observamos que se produce un efecto de reavivamiento en la célula y la curva vuelve a tomar forma de S, presentando una mayor área en el cuarto cuadrante de la gráfica (lo que se traduce en mayor eficiencia).



3.2.2. Células medidas en vacío.

Como ya ha sido comentado, algunas de las células fabricadas fueron almacenadas en una caja de vacío durante todo el proceso de caracterización. Los resultados de las curvas I-V de dos de ellas son los mostrados en las figuras 49 y 50.

OSC 27/03/17 R2-C

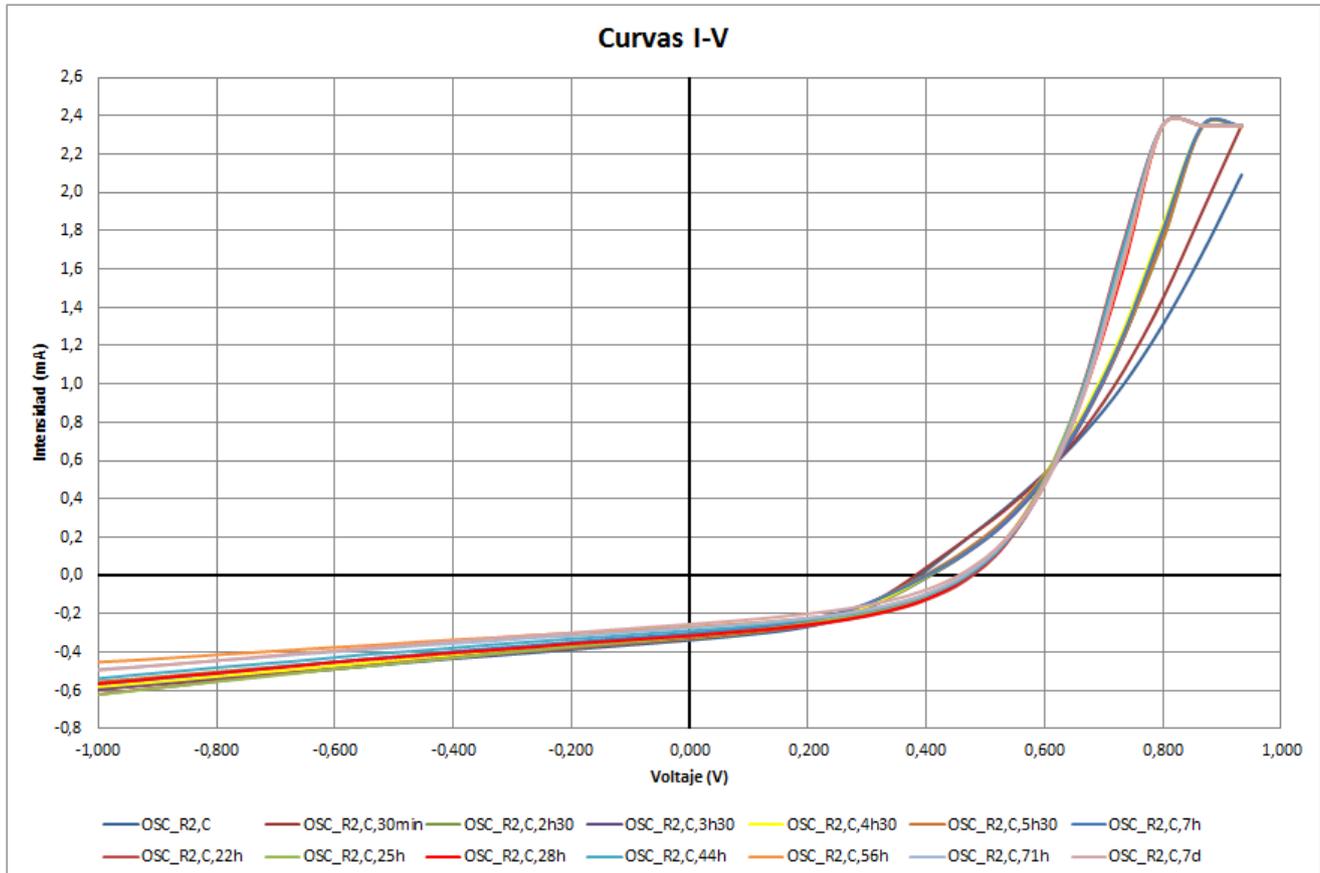


Figura 49. Curvas I-V de célula 27/03/17 R2-C.



OSC 24/04/17 R2-D

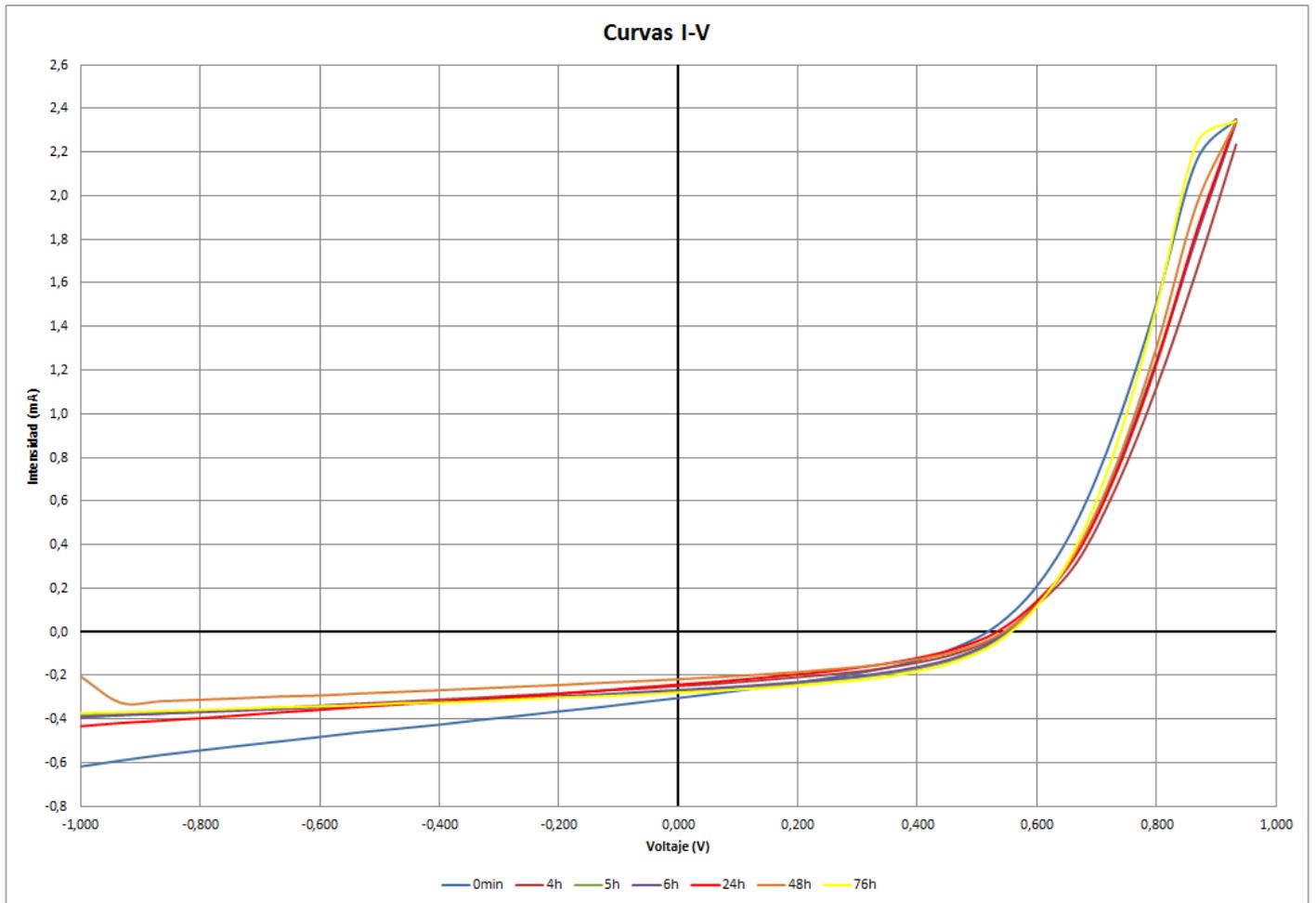


Figura 50. Curvas I-V de célula 24/04/17 R2-D.

Ambas gráficas dejan claramente visible que las células almacenadas en vacío apenas sufren variaciones, pues aparecen las curvas casi superpuestas. Un claro ejemplo de esta no-variación lo podemos ver al comparar la célula R2-C y R1-B fabricadas el día 27/03/17 (Figuras 49 y 47 respectivamente). De la célula R1-B se ha comentado que es notorio el cambio que esta experimenta tras la curva de 7h a la de 22h, es decir, tras estar 15h descansando en oscuridad; sin embargo, podemos ver en la Figura 49 que para este mismo salto la célula R2-C no sufre apenas cambios, por lo que podemos afirmar que el ambiente que rodea la célula, más concretamente el oxígeno, es clave en la evolución de la misma al ser almacenada en oscuridad.

Lo que sí es apreciable en ambas gráficas es un ligero aumento tanto de I_{sc} como de V_{oc} en el tiempo, que será comentado más adelante.



3.3. Estudio de PCE.

Una de las variables más representativas de la respuesta de una célula ante un estímulo solar es el PCE o eficiencia de la misma. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

3.3.1. Células medidas en condiciones ambientales

Los resultados de eficiencia de tres de las células fabricadas en el laboratorio y almacenadas en recipientes expuestos a las condiciones ambientales son los siguientes:

OSC 23/02/17 R1-C

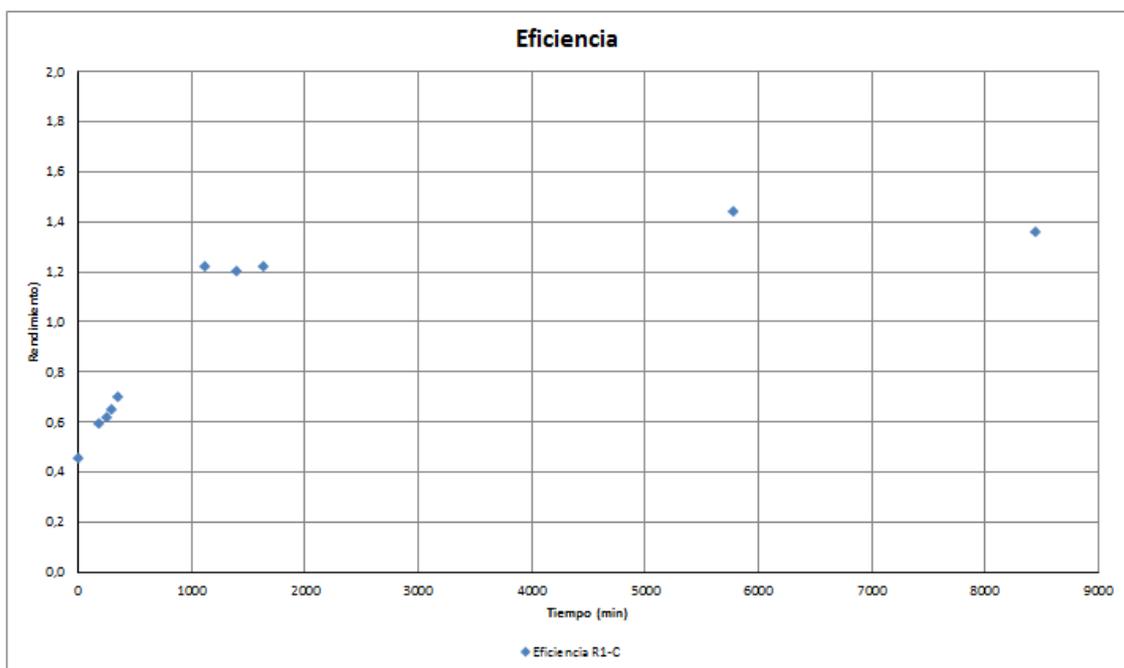


Figura 51. Eficiencia de célula 23/02/17 R1-C.



Eficiencia	
Minuto	Dato
0	0,455
180	0,596
253	0,619
295	0,649
344	0,700
1113	1,222
1394	1,201
1629	1,223
5771	1,442
8439	1,358

Tabla 3. Eficiencia de célula 23/02/17 R1-C.

OSC 23/02/17 R2-A

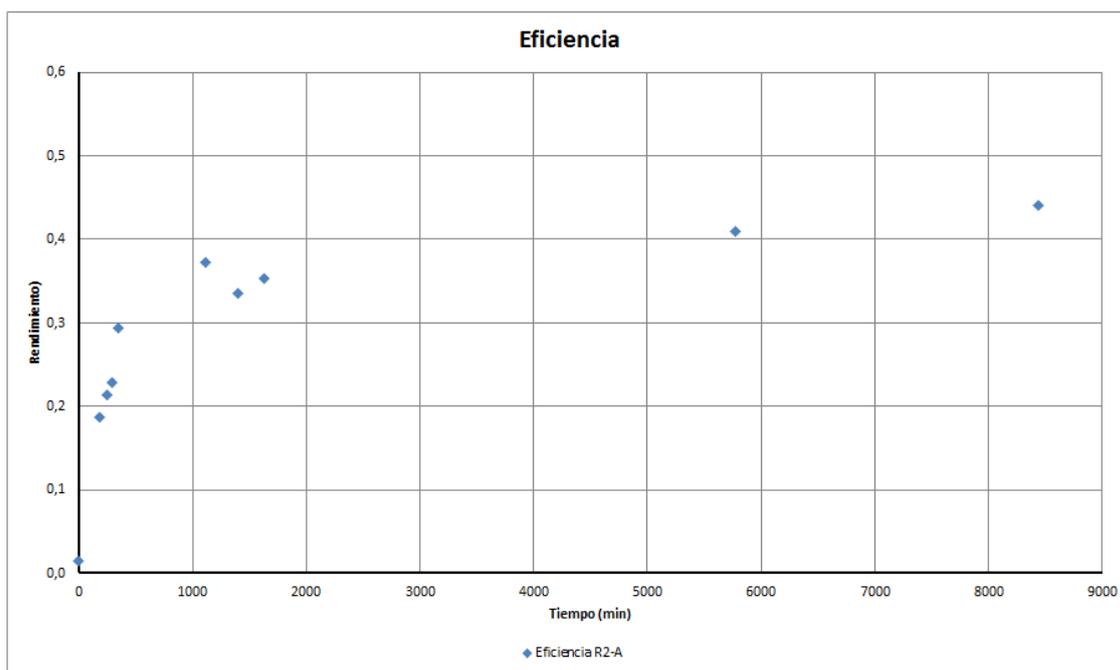


Figura 52. Eficiencia de célula 23/02/17 R2-A.



Eficiencia	
Minuto	Dato
0	0,014
180	0,187
253	0,213
295	0,229
344	0,293
1113	0,373
1394	0,335
1629	0,352
5771	0,408
8439	0,440

Tabla 4. Eficiencia de célula 23/02/17 R2-A.

OSC 27/03/17 R1-D

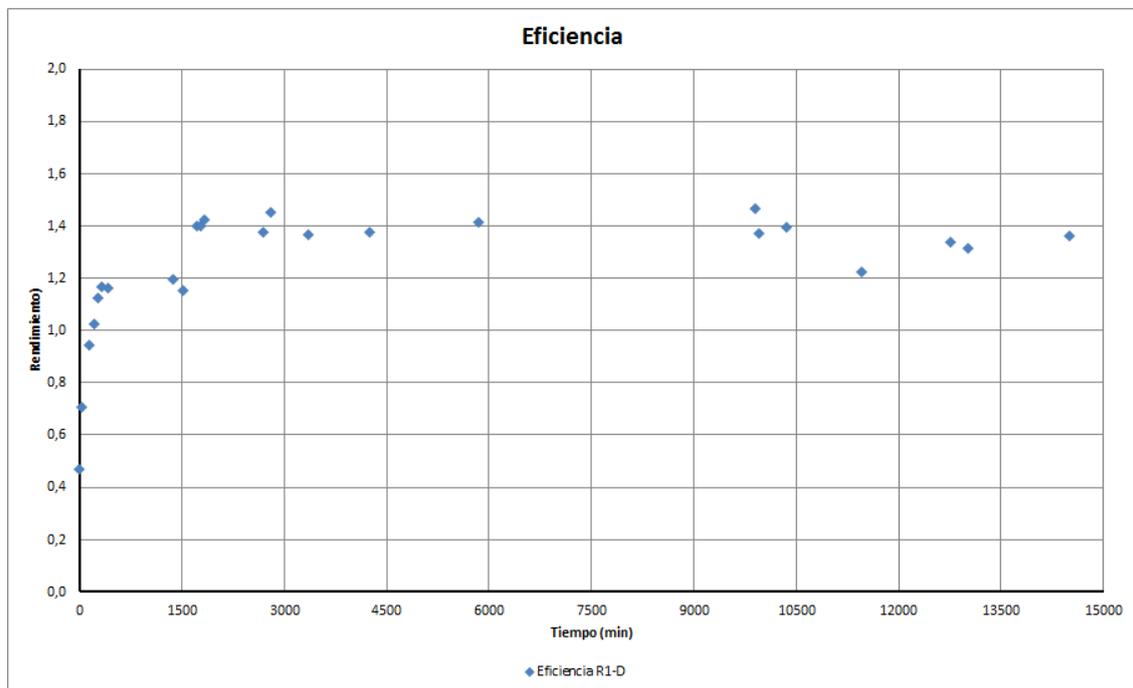


Figura 53. Eficiencia de célula 27/03/17 R1-D.



Eficiencia	
Minuto	Dato
0	0,469
26	0,708
140	0,944
215	1,026
271	1,124
323	1,169
418	1,163
1360	1,196
1512	1,153
1708	1,402
1770	1,401
1834	1,421
2692	1,376
2806	1,450
3344	1,365
4247	1,377
5835	1,415
9888	1,464
9958	1,373
10348	1,393
11448	1,224
12759	1,337
13020	1,314
14503	1,361

Tabla 5. Eficiencia de célula 27/03/17 R1-D.

Las gráficas representadas a partir de los datos mostrados en sus respectivas tablas dejan visible una clara tendencia de la eficiencia: una subida durante las primeras 24h aproximadamente hasta que se llega a un valor máximo, en cuál se mantendrá constante en el tiempo. La acción mencionada de mejora de parámetros de la célula al ser almacenada en oscuridad se ve claramente afirmada tras estudiar estos resultados: podemos ver por ejemplo en la Tabla 3 (célula 23/02/17 R1-C) cómo tras ser almacenada en oscuridad por un largo periodo de unas 13 horas (desde el minuto 344 hasta el minuto 1113) la célula experimenta una notable subida de su eficiencia.



3.3.2. Células medidas en vacío.

Los resultados de eficiencia de 2 de las células fabricadas en el laboratorio y almacenadas en vacío son los siguientes:

OSC 27/03/17 R2-C

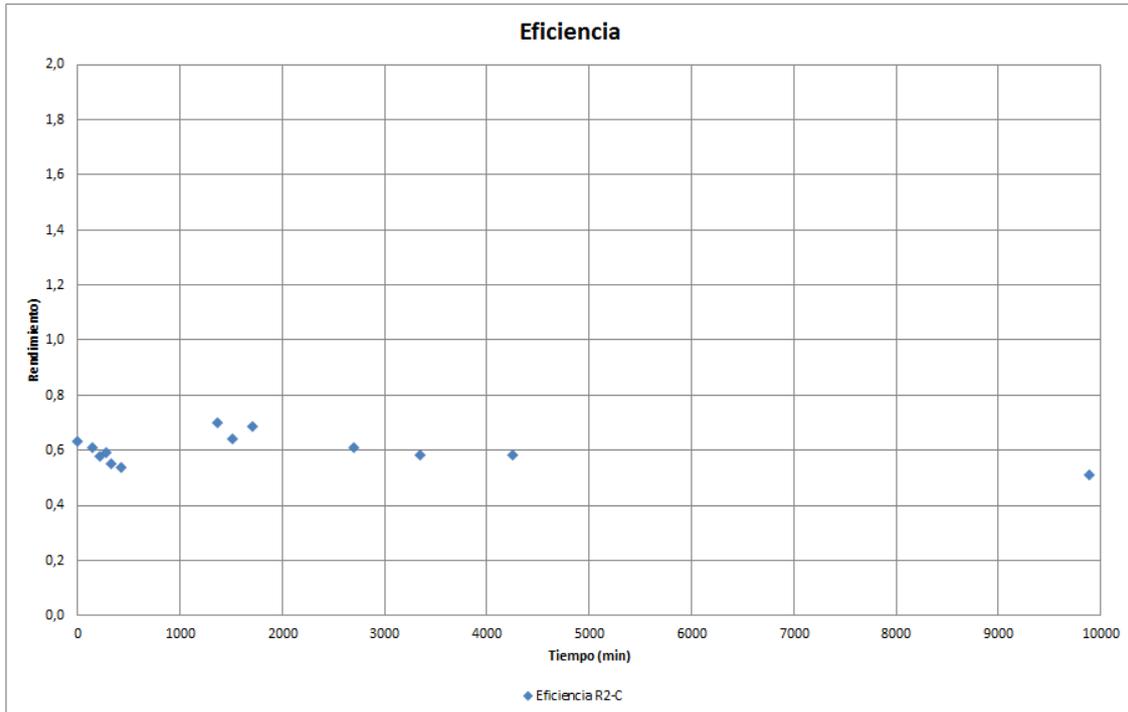


Figura 54. Eficiencia de célula 27/03/17 R2-C.

Eficiencia	
Minuto	Dato
0	0,634
140	0,610
215	0,580
271	0,593
324	0,552
419	0,537
1361	0,702
1513	0,642
1709	0,687
2692	0,609
3344	0,583
4248	0,581
9890	0,510

Tabla 6. Eficiencia de célula 27/03/17 R2-C.



OSC 24/04/17 R2-D

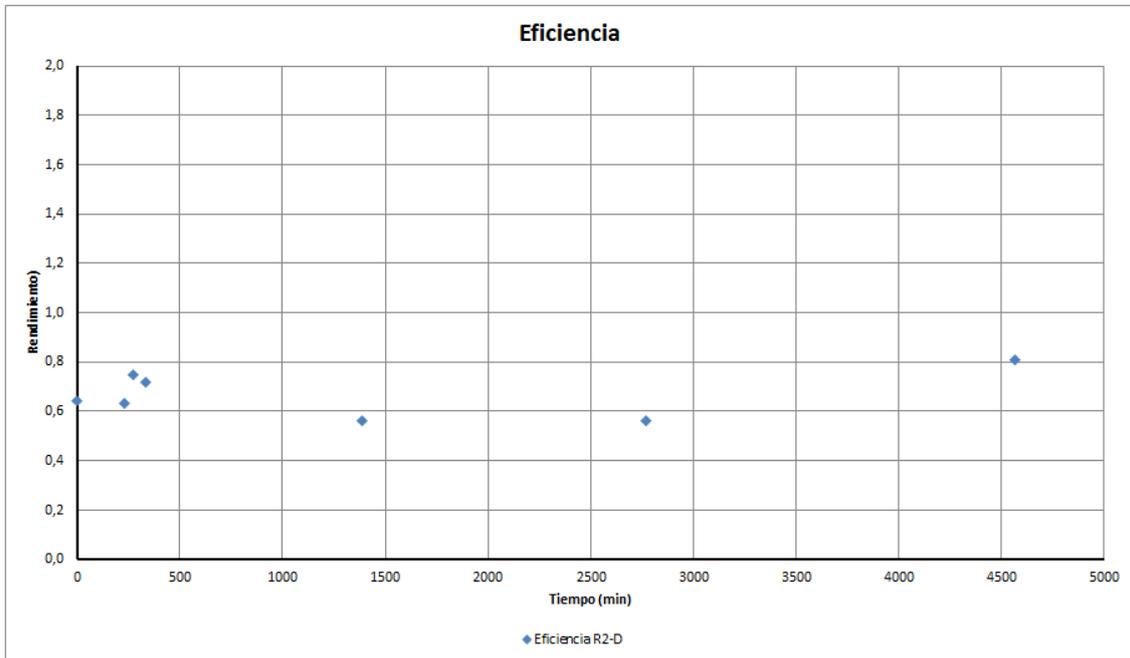


Figura 55. Eficiencia de célula 24/04/17 R2-D.

Eficiencia	
Minuto	Dato
0	0,640
229	0,633
273	0,749
330	0,716
1386	0,562
2771	0,562
4564	0,807

Tabla 7. Eficiencia de célula 24/04/17 R2-D.

Como podemos observar, para las células almacenadas en vacío la eficiencia se mantiene prácticamente constante, lo que concuerda con lo ya visto en sus curvas I-V. Podemos deducir por tanto que para que se produzca un aumento de la eficiencia en oscuridad es clave que nuestro dispositivo se encuentre en contacto con oxígeno, o de lo contrario esta no aumentará.



3.4. Estudio del factor de llenado (FF)

En una curva I-V el FF se ve representado por el área marcada en verde en la Figura 7. Cuanto más grande sea el área encerrada por la curva en el cuarto cuadrante de la gráfica (región en la que se está produciendo la generación de energía en la célula) mayor será el FF. Por tanto, el estudio de esta variable resulta clave para entender el comportamiento de nuestro dispositivo. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

3.4.1. Células medidas en condiciones ambientales

Los resultados de FF de 3 de las células fabricadas en el laboratorio y almacenadas en recipientes expuestos a las condiciones ambientales son los siguientes:

OSC 23/02/17 R1-C

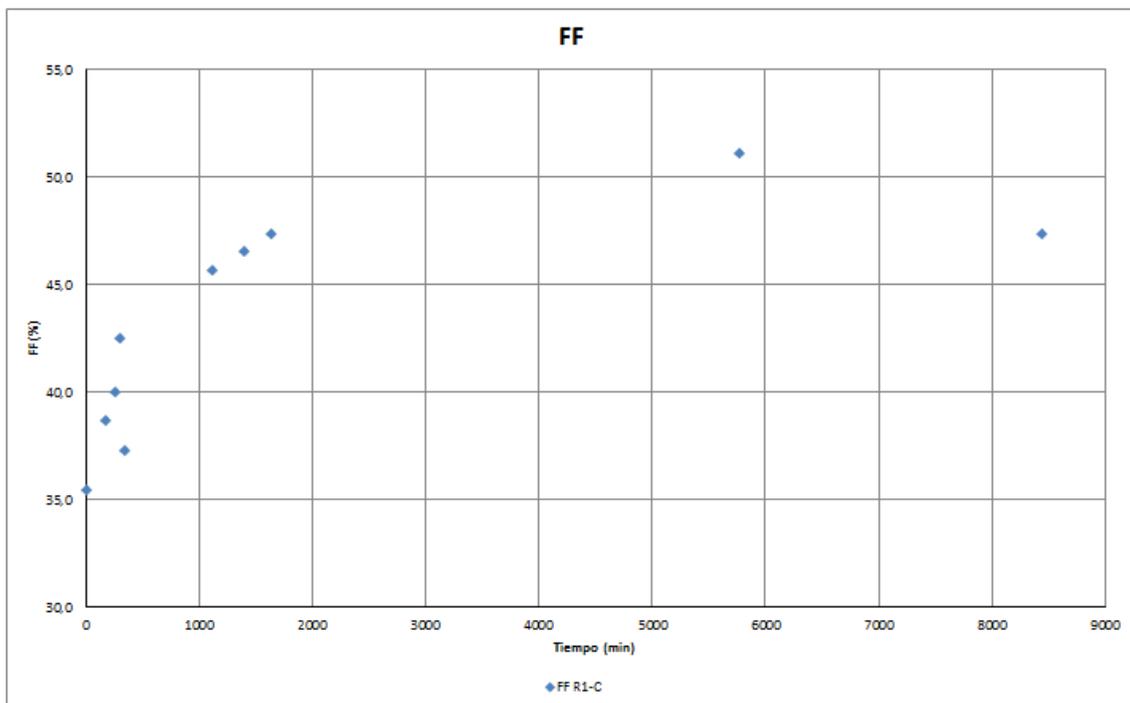


Figura 56. FF de célula 23/02/17 R1-C.



FF	
Minuto	Dato (%)
0	35,469
180	38,697
253	39,986
295	42,494
344	37,280
1113	45,703
1394	46,521
1629	47,391
5771	51,111
8439	47,371

Tabla 8. FF de célula 23/02/17 R1-C.

OSC 01/03/17 R2-A

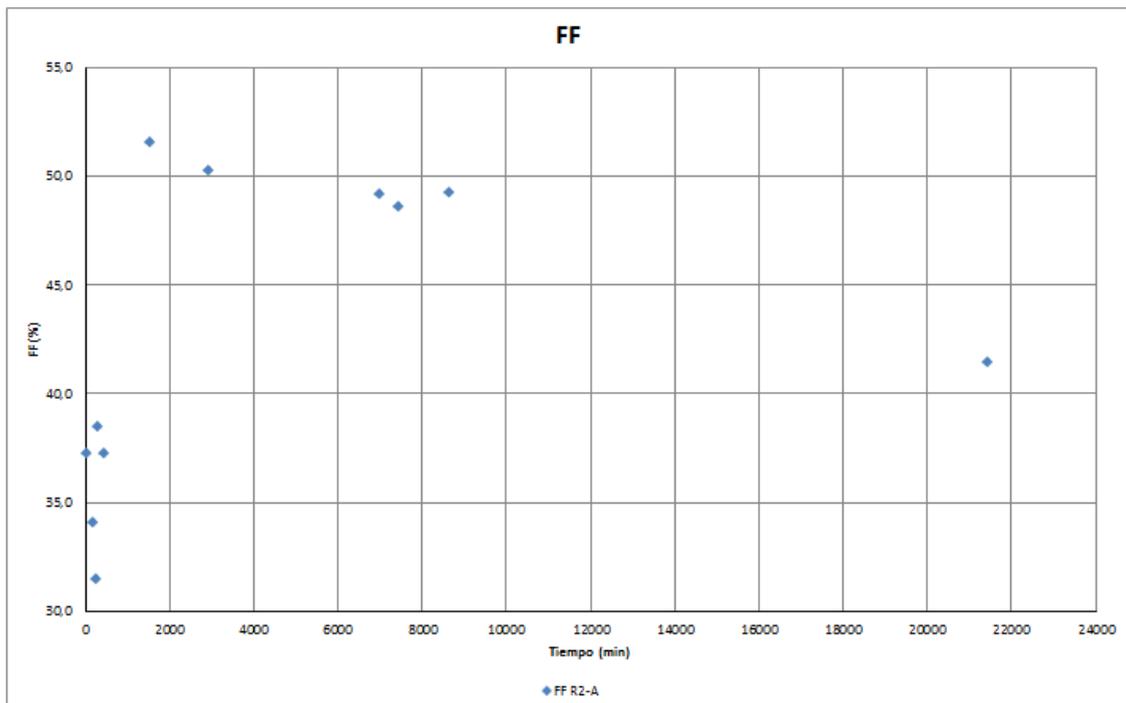


Figura 57. FF de célula 01/03/17 R2-A.



FF	
Minuto	Dato (%)
0	37,318
183	34,085
221	31,500
273	38,525
414	37,295
1529	51,596
2910	50,325
6988	49,209
7412	48,607
8645	49,269
21409	41,465

Tabla 9. FF de célula 01/03/17 R2-A.

OSC 23/02/17 R2-A

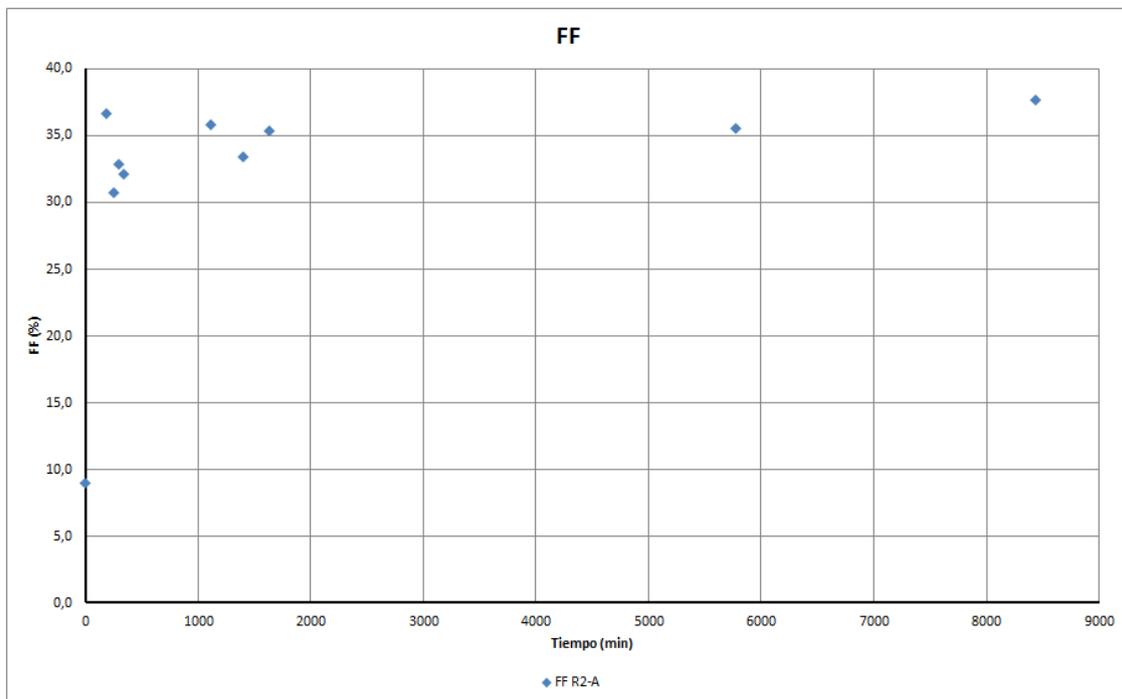


Figura 58. FF de célula 23/02/17 R2-A.



FF	
Minuto	Dato (%)
0	8,990
180	36,626
253	30,682
295	32,848
344	32,068
1113	35,807
1394	33,438
1629	35,317
5771	35,480
8439	37,630

Tabla 10. FF de célula 23/02/17 R2-A.

Como se puede apreciar, los datos obtenidos para el factor de llenado tienen la misma tendencia que la estudiada para la eficiencia: una mejora del valor durante las primeras 24h hasta que se alcanza un valor máximo, el cual se mantendrá relativamente constante. Las conclusiones a las que se llega son las mismas, el ser almacenadas en oscuridad genera una notable subida de esta variable.

3.4.2. Células medidas en vacío.

Los resultados de FF de 2 de las células fabricadas en el laboratorio y almacenadas en vacío son los siguientes:



OSC 27/03/17 R2-C

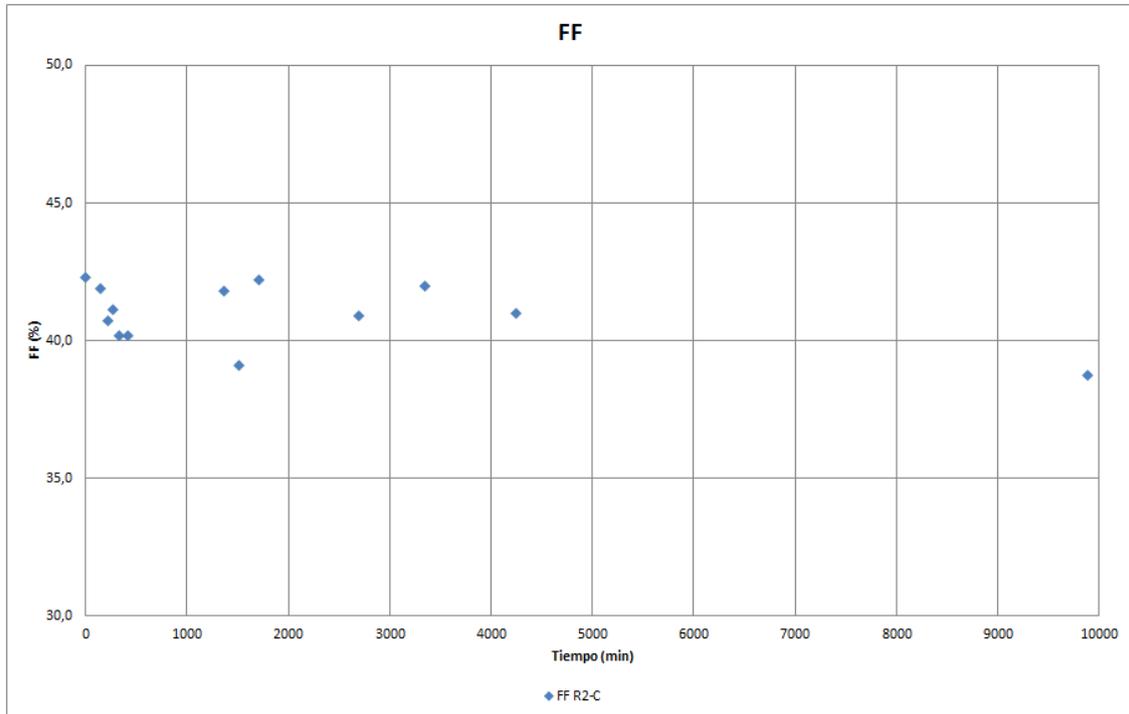


Figura 59. FF de célula 27/03/17 R2-C.

FF	
Minuto	Dato (%)
0	42,295
140	41,906
215	40,700
271	41,118
324	40,169
419	40,168
1361	41,803
1513	39,087
1709	42,208
2692	40,880
3344	41,962
4248	40,994
9890	38,752

Tabla 11. FF de célula 27/03/17 R2-C.



OSC 24/04/17 R2-D

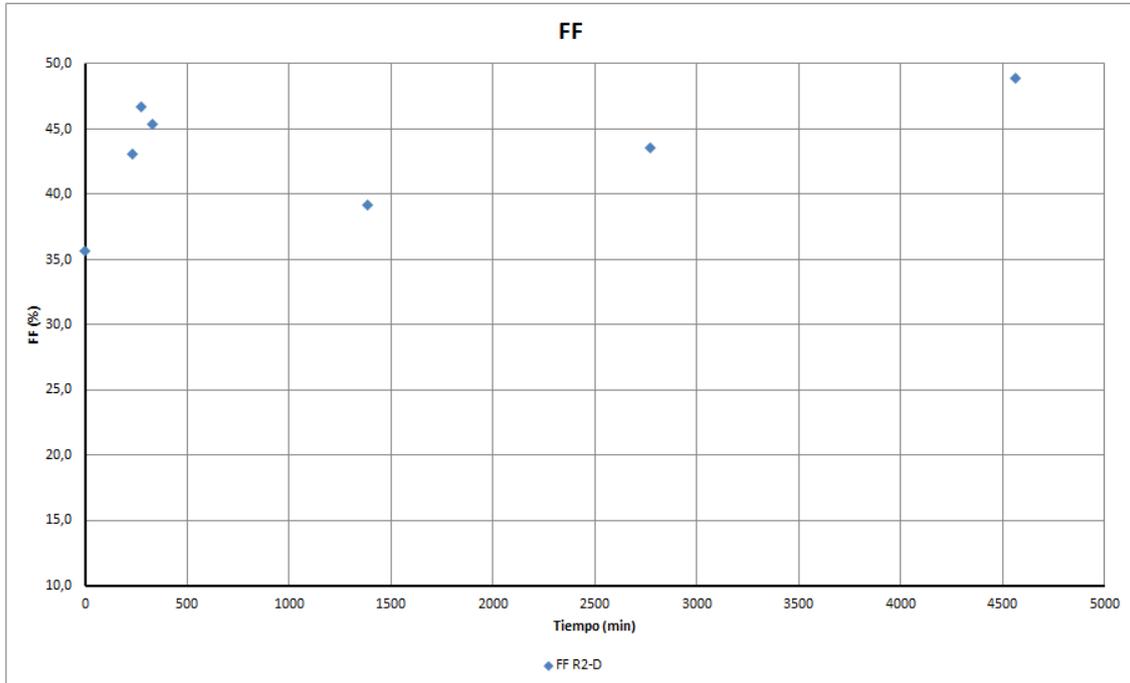


Figura 60. FF de célula 24/04/17 R2-D.

FF	
Minuto	Dato (%)
0	35,639
229	43,064
273	46,700
330	45,349
1386	39,201
2771	43,613
4564	48,905

Tabla 12. FF de célula 24/04/17 R2-D.



3.5. Estudio de intensidad de cortocircuito (I_{SC})

Otra de las variables que nos proporciona información de cómo está rindiendo nuestro dispositivo es la I_{SC} , es decir, la corriente que genera cuando el potencial aplicado es de 0 voltios. Este parámetro resulta muy determinante a la hora del estudio de la degradación de la célula, pues su aumento indica que nuestro dispositivo se está degradando y su curva I-V irá asemejándose a la típica de una célula en degradación. A continuación se mostrarán los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

3.5.1. Células medidas en condiciones ambientales

Los resultados de I_{SC} de dos de las células fabricadas en el laboratorio y almacenadas en recipientes expuestas a las condiciones ambientales son los siguientes (tener en cuenta que los valores a continuación presentados de I_{SC} son negativos):

OSC 23/02/17 R2-D

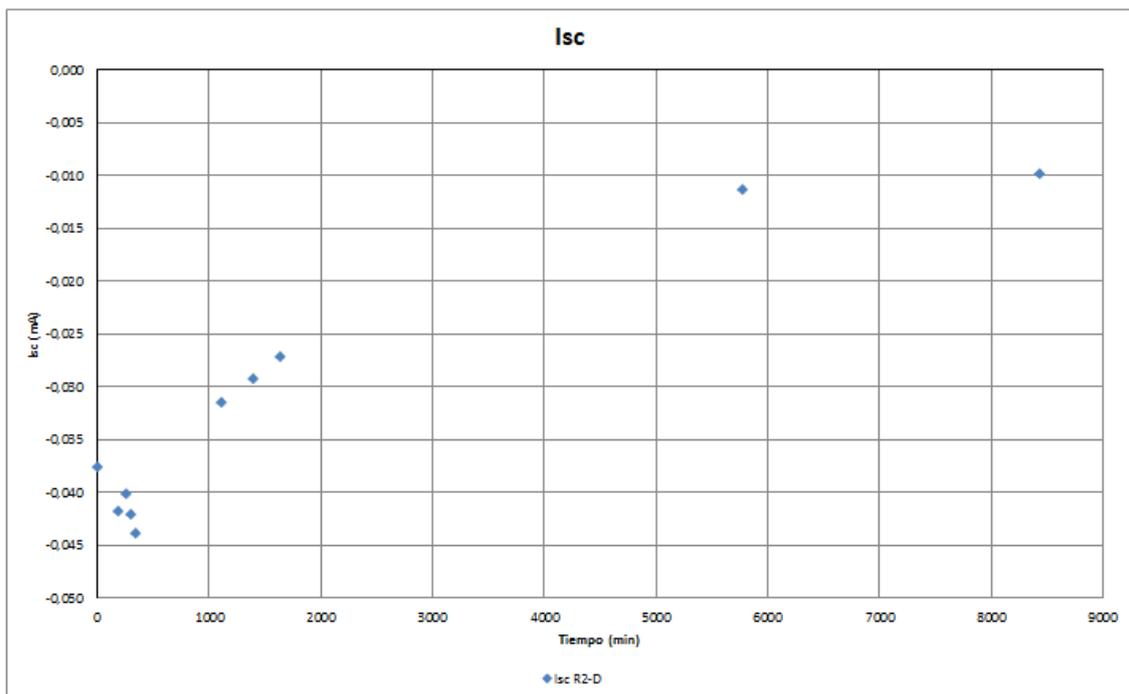


Figura 61. I_{SC} de célula 23/02/17 R2-D.



I_{SC}	
Minuto	Dato (mA)
0	-0,037
180	-0,041
253	-0,040
295	-0,042
344	-0,043
1113	-0,031
1394	-0,029
1629	-0,027
5771	-0,011
8439	-0,009

Tabla 13. I_{SC} de célula 23/02/17 R2-D.

OSC 01/03/17 R2-A

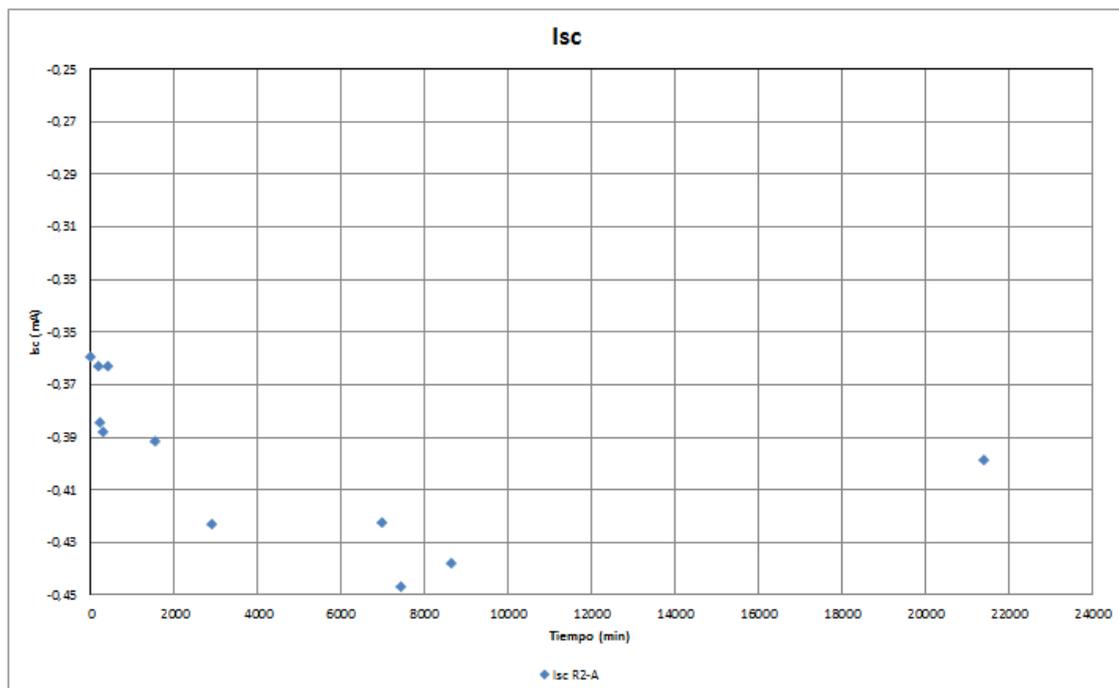


Figura 62. I_{SC} de célula 01/03/17 R2-A.



I_{SC}	
Minuto	Dato (mA)
0	-0,359
183	-0,362
221	-0,384
273	-0,388
414	-0,362
1529	-0,391
2910	-0,422
6988	-0,422
7412	-0,446
8645	-0,437
21409	-0,398

Tabla 14. I_{SC} de célula 01/03/17 R2-A.

Podemos ver que los ejemplos expuestos para la corriente de cortocircuito no siguen la misma tendencia, sino más bien tendencias contrarias. Esto es porque se ha elegido una célula (OSC 23/02/17 R2-D) en la que se experimenta degradación a pesar de ser almacenada en oscuridad (quizás la célula no quedó bien tapada). Como resultado de esta degradación se observa claramente que el valor de I_{SC} empieza a aumentar a partir de las 6 horas de vida aproximadamente y no se observa una recuperación de su degradación.

Sin embargo, en una célula en la que sí sabemos con certeza que el efecto de la oscuridad ha revertido su degradación (OSC 01/03/17 R2-A) por lo ya visto en su FF (Figura 57) y su eficiencia (Figura 53), se observa claramente que la corriente de cortocircuito tiende a aumentar según el dispositivo descansa en ambientes faltos de luz. Por tanto podemos afirmar que la variable I_{SC} también se ve afectada por las reacciones químicas que tienen lugar cuando la célula es almacenada en oscuridad y en contacto con el ambiente.

3.5.2. Células medidas en vacío.

Los resultados de I_{SC} de dos de las células fabricadas en el laboratorio y almacenadas en vacío son los siguientes:



OSC 27/03/17 R2-C

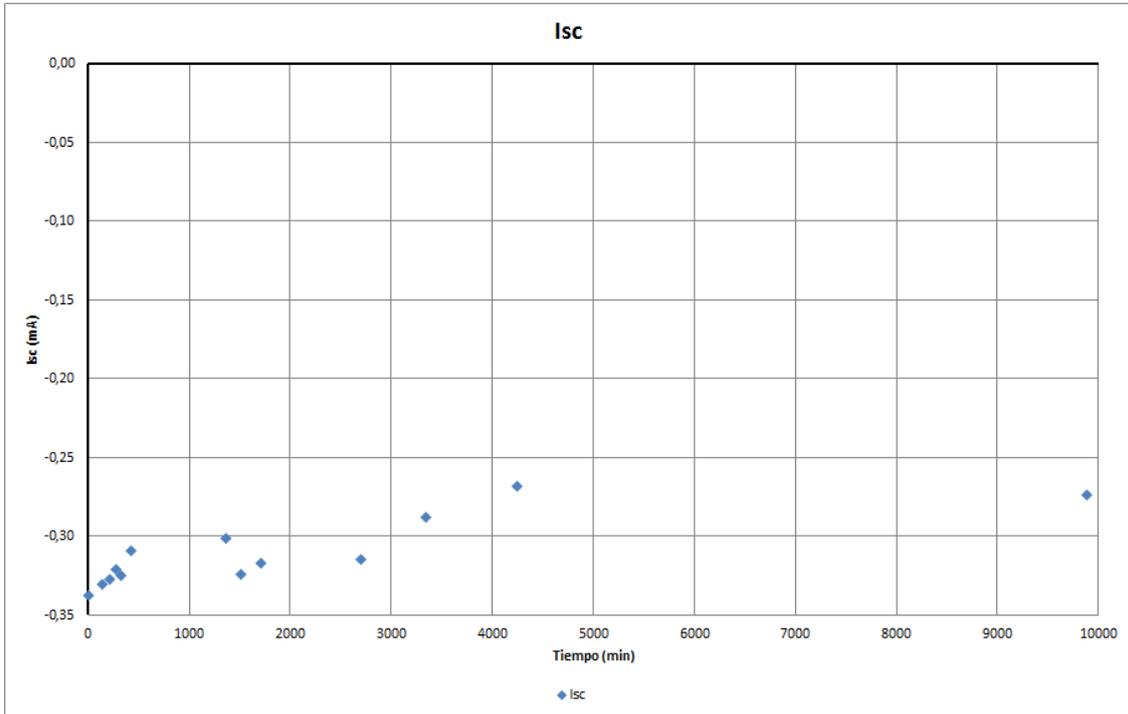


Figura 63. I_{SC} de célula 27/03/17 R2-C.

I_{SC}	
Minuto	Dato (mA)
0	-0,337
140	-0,330
215	-0,327
271	-0,321
324	-0,324
419	-0,309
1361	-0,300
1513	-0,323
1709	-0,317
2692	-0,314
3344	-0,287
4248	-0,268
9890	-0,273

Tabla 15. I_{SC} de célula 27/03/17 R2-C.



OSC 24/04/17 R2-D

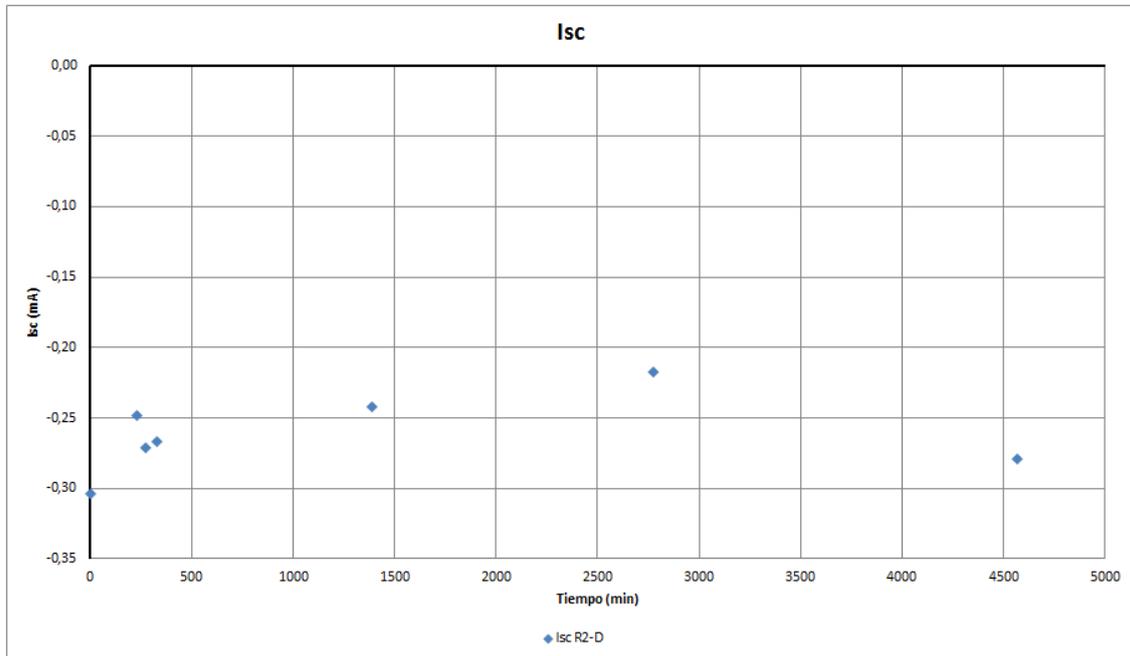


Figura 64. I_{SC} de célula 24/04/17 R2-D.

I_{SC}	
Minuto	Dato (mA)
0	-0,303
229	-0,248
273	-0,270
330	-0,266
1386	-0,241
2771	-0,217
4564	-0,278

Tabla 16. I_{SC} de célula 24/04/17 R2-D.

El comportamiento de la I_{SC} cuando la célula es almacenada en vacío es el esperado: se mantiene prácticamente constante. Se observa que no se da el efecto de mejora de la I_{SC} tras descansar largos periodos en oscuridad, si nos fijamos por ejemplo en la OSC 27/03/17 R2-C, en la Tabla 15 vemos que desde el minuto 419 hasta el 1361 (unas 16 horas almacenada en oscuridad y al vacío) no se produce prácticamente ningún cambio en el valor de la corriente.

Viendo la gráfica de una perspectiva más meticulosa podríamos decir que el valor de la I_{SC} va ligeramente aumentando con el paso del tiempo: esto es debido a que la única



degradación que sufre la célula al no estar en contacto con oxígeno es la lumínica, estando esta presente solo en los momentos de caracterización, razón por la que la degradación del dispositivo se da de manera muy lenta.

3.6. Estudio del voltaje en circuito abierto (V_{OC})

Por último queda estudiar el funcionamiento del voltaje en circuito abierto, es decir, la tensión que circula por el dispositivo cuando la corriente medida es 0 A. En la búsqueda bibliográfica realizada se ha encontrado que el V_{OC} depende de la diferencia de energía entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor,^{63,71} y también de otras variables como puede ser la generación vacantes de oxígeno en la capa de ZnO.

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos de los experimentos realizados.

3.6.1. Células medidas en condiciones ambientales

Los resultados de V_{OC} de dos de las células fabricadas en el laboratorio y almacenadas en recipientes expuestos a las condiciones ambientales son los siguientes:

OSC 01/03/17 R2-A

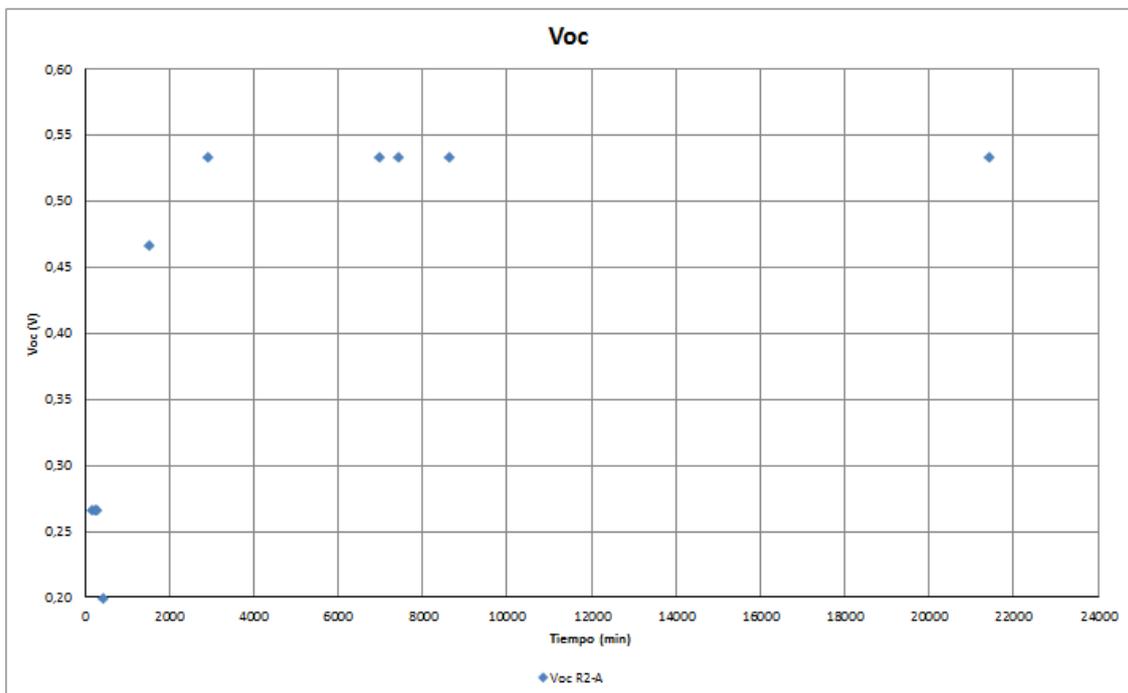


Figura 65. V_{OC} de célula 01/03/17 R2-A.



V_{OC}	
Minuto	Dato (V)
0	0,133
183	0,266
221	0,266
273	0,266
414	0,200
1529	0,466
2910	0,533
6988	0,533
7412	0,533
8645	0,533
21409	0,533

Tabla 17. V_{OC} de célula 01/03/17 R2-A.

OSC 23/02/17 R2-D

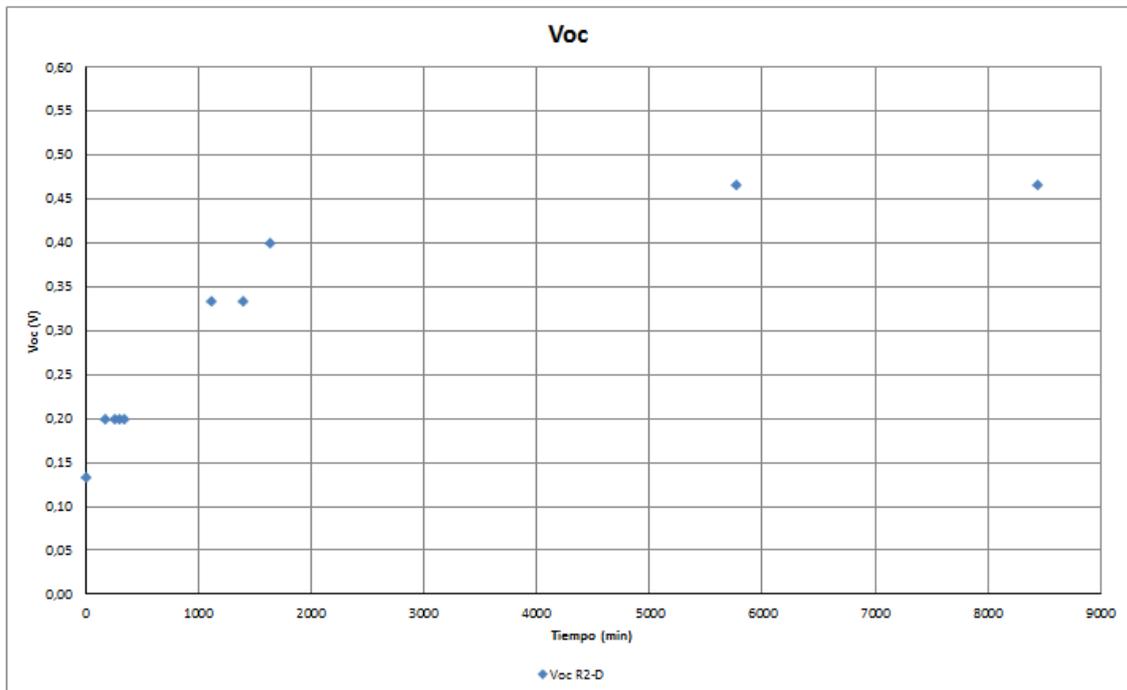


Figura 66. V_{OC} de célula 23/02/17 R2-D.



V_{OC}	
Minuto	Dato (V)
0	0,133
180	0,200
253	0,200
295	0,200
344	0,200
1113	0,333
1394	0,333
1629	0,400
5771	0,466
8439	0,466

Tabla 18. V_{OC} de célula 23/02/17 R2-D.

Se observa que la tendencia de los dispositivos es a aumentar el valor de V_{OC} con el paso del tiempo hasta llegar a un valor máximo de aproximadamente 0.5 V (valor comprobado como máximo de V_{OC} para una capa activa PCBM:P3HT).

Como sabemos, es la capa de ZnO la que sufre cambios en su composición interna al ser expuesta o no al oxígeno durante periodos de oscuridad, forzando así a las variables características a modificar su valor, pero aun así se observan cambios en la V_{OC} que pueden ser debidos a la generación de vacantes de oxígeno en el ZnO.

3.6.2. Células medidas en vacío.

Para poder concluir que la V_{OC} no depende de la presencia de oxígeno en el ambiente, estudiaremos los resultados obtenidos de 2 células caracterizadas en vacío.



OSC 27/03/17 R2-C

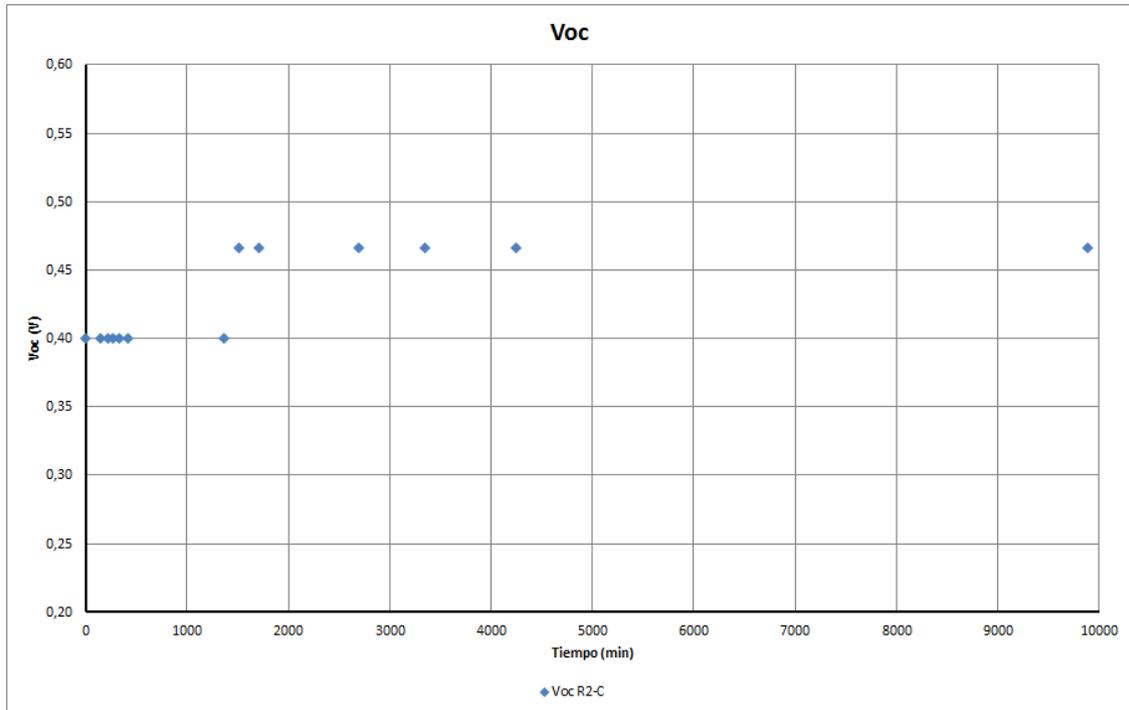


Figura 67. V_{OC} de célula 27/03/17 R2-C.

V_{OC}	
Minuto	Dato (V)
0	0,400
140	0,400
215	0,400
271	0,400
324	0,400
419	0,400
1361	0,400
1513	0,466
1709	0,466
2692	0,466
3344	0,466
4248	0,466
9890	0,466

Tabla 19. V_{OC} de célula 27/03/17 R2-C.



OSC 24/04/17 R2-D

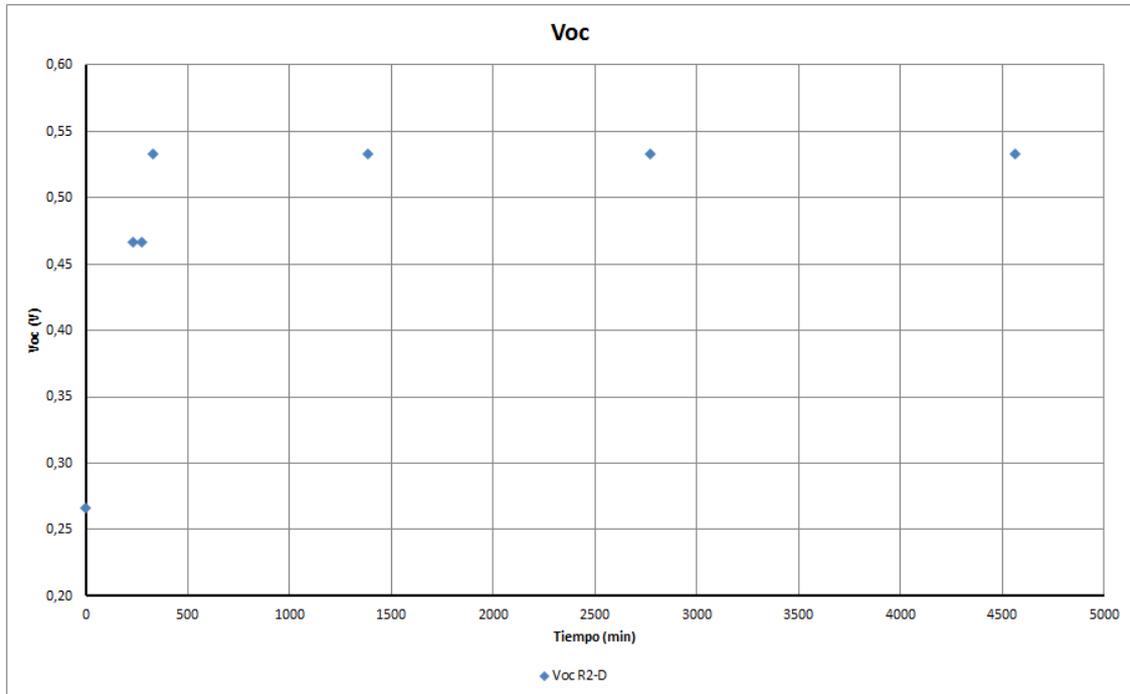


Figura 68. V_{OC} de célula 24/04/17 R2-D.

V_{OC}	
Minuto	Dato (V)
0	0,266
229	0,466
273	0,466
330	0,533
1386	0,533
2771	0,533
4564	0,533

Tabla 20. V_{OC} de célula 24/04/17 R2-D.

Como era de esperar, los resultados arrojados por los ensayos en vacío son similares a los vistos en las células caracterizadas en aire pero con una menor variación, lo que nos confirma que el V_{OC} no es dependiente en la misma medida que el resto de variables del ambiente que rodea el dispositivo cuando este descansa en oscuridad. Esto es debido a que la tensión de circuito abierto depende de los materiales con los que está fabricada la capa activa, pero también se ve afectada por las vacantes generadas de oxígeno en el ZnO.



3.7. Constantes de tiempo

De todas las células orgánicas que han sido fabricadas, se realizó un seguimiento en el tiempo de aquellas que mostraban buenos resultados. El total de estas células es de 10.

Ha sido realizado un proceso de normalización de cada una de las variables con el fin de observar las similitudes que puedan existir entre los distintos dispositivos en cuanto a su evolución en el tiempo se refiere, y a estas gráficas normalizadas se le ha hecho un ajuste exponencial el cuál sigue la siguiente fórmula:

$$y = a(1 - e^{-bx})$$

La variable y es la representada en el eje de ordenadas por la normalización, la variable x es la que representa al tiempo y la variable a representa el valor máximo al que tienden los parámetros. La variable b puede ser definida como una constante de tiempo y se utilizará para comprobar si la evolución de los distintos dispositivos caracterizados es similar en el tiempo, es decir, si el aumento de valores característicos ocurre o no en las mismas proporciones.

Para ello nos hemos apoyado en el programa "OriginPro 8", en el cual se han introducido los datos de las gráficas normalizadas para cada parámetro de las distintas células, arrojándonos los resultados del ajuste pedido. La variable que será mostrada, resultado de dicho ajuste, se ha llamado τ y es la correspondiente a $1/b$ en la fórmula de la exponencial. Dicha variable τ representa el tiempo en el que el dispositivo tarda en alcanzar el 63% del valor final al que tiende con el tiempo., y es calculada de la siguiente forma:

$$\tau = x \rightarrow y = y_{max} \left(1 - \frac{1}{e}\right) \rightarrow \frac{y}{y_{max}} = 0.63$$

Los resultados obtenidos son los mostrados en la Tabla 21.



		τ (PCE)	τ (FF)	$T(I_{sc})$	τ (V_{oc})
OSC_09_02_17	C4-B	892	1827	18267	826
OSC_23_02_17	R1-C	1047	980	3161	1018
	R1-D	699	438	763	319
	R2-A	306	3	76	357
	R2-C	1987	909	1910	1439
	R2-D	271	735	2814	125
OSC_01_03_17	R2-A	1115	704	1489	970
OSC_27_03_17	R1-A	231	377	3259	236
	R1-C (v)	-	-	3020	-
	R1-D	285	349	-	242
OSC_24_04_17	R2-D (v)	-	-	354	-
OSC_24_05_17	R2-C	1015	3888	-	320
	R1-C (v)	-	-	238	-

Tabla 21. Comparaciones de constantes de tiempo de todos los dispositivos caracterizados.

Se observa que los dispositivos fabricados parecen moverse a rasgos generales en un rango de 5 y 25 horas aproximadamente en alcanzar el 63% del valor máximo de la eficiencia, entre 5 y 16 horas para el factor de llenado, entre 33 y 66 horas para la corriente de cortocircuito y entre 3 y 16 horas para el voltaje en circuito abierto.



4. Conclusiones

4.1. Conclusión

Los resultados obtenidos tras la realización de este trabajo demuestran que en las células solares orgánicas fabricadas con ZnO cobra importancia la variable de tiempo de descanso en oscuridad. Dichos resultados han sido muy interesantes: se muestra una recuperación de todos los parámetros característicos de los dispositivos y, por tanto, un proceso de evolución de los parámetros de las células. En el laboratorio se ha llegado incluso a dar el caso de dispositivos que en su primera caracterización se consideran como no válidos y tras ser almacenados en oscuridad durante un tiempo, se produce este efecto de evolución de sus parámetros.

Por su parte, los experimentos realizados en vacío también arrojaron importantes resultados. Tras la búsqueda bibliográfica se llegó a la conclusión de que el efecto de aumento de parámetros en las células en oscuridad era causado por la capa de ZnO y su proceso de absorción de moléculas de oxígeno bajo la ausencia de rayos UV. Es por esto que se planteó la posibilidad de almacenar las células en vacío justo después de su fabricación y durante todo el proceso de caracterización, para que este efecto de intercambio molecular del ZnO y el oxígeno no pueda darse. Los resultados obtenidos son los que se esperaban: efectivamente no se da este proceso y los parámetros característicos de los dispositivos se mantienen prácticamente constantes en el tiempo, experimentando una muy leve disminución del valor de los mismos en el tiempo causada por el breve tiempo que son atacados por los rayos UV durante el proceso de caracterización, ataque del cual no se recuperan en oscuridad (como el resto de dispositivos que no son almacenados en vacío) debido a la ausencia de oxígeno en su ambiente.



5. Listado de figuras y tablas

5.1. Listado de figuras

Figura 1. Estado del arte de las eficiencias certificadas para células fotovoltaicas desde 1976 hasta la actualidad, divididas según la tecnología fotovoltaica empleada	5
Figura 2. Esquema de una OSC común	6
Figura 3. Ejemplos de semiconductores orgánicos usados en OSC.....	7
Figura 4. Coeficientes de absorción de películas de materiales comúnmente usados	8
Figura 5. (a)Esquema de un dispositivo invertido, donde los electrones son transportados por la capa de ZnO y los huecos son extraídos por el electrodo de plata. (b)Esquema de un dispositivo convencional, donde los electrones son extraídos a través del contacto superior(Al/Ca o plata) y los huecos son extraídos a través del contacto inferior (ITO con o sin PEDOT: PSS).	9
Figura 6. Configuración de una célula orgánica BHJ basada en P3HT:PCBM	11
Figura 7. Principales parámetros en una OSC	13
Figura 8. Estructura molecular del C ₆₀ (fullereno) y de su derivado soluble, el [6,6] fenil-C61-ácido butírico metil éster (PCBM).....	17
Figura 9. a) Curvas I/V a escala logarítmica para células fotovoltaicas MDMO-PPV/PCBM con electrodo de Al (línea sólida), Ca (línea discontinua), Au (línea de puntos) y Ag (línea de puntos y rayas). b) Curvas I/V a escala lineal	19
Figura 10. V _{oc} vs función de trabajo de los electrodos. S ₂ representa la pendiente de la línea proporcionada por el ajuste de la gráfica.....	20
Figura 11. Eficiencia de la conversión de potencia (PCE) normalizada a lo largo del tiempo	21
Figura 12. Imágenes TEM de dispositivos ITO/BHJ/Ca/Al recién preparados (a) y envejecidos (b). La capa activa está nombrada como BHJ, la capa de aluminio como Al, y la capa de calcio, que probablemente contiene una fracción significativa de óxido de calcio, como Ca + CaO. Las flechas indican regiones de formación de vacío en la frontera Ca/Al que crecen conforme el dispositivo envejece. (c) Análisis elemental determinado por espectroscopia Auger para el mismo dispositivo ya envejecido. (d) Eficiencia cuántica externa (EQE) para el mismo dispositivo recién preparado (línea sólida) y tras el envejecimiento (línea de rayas), y (dentro) una gráfica del EQE normalizado (las curvas para el dispositivo recién preparado y envejecido son indistinguibles).....	22
Figura 13. . Balanza analítica SARTORIUS CP124 S.....	25
Figura 14. Placa calefactora IKA C-MAG HS 7	25
Figura 15. Placa/agitador AGIMATIC-N JP SELECTA.....	26
Figura 16. Baño de ultrasonidos BANDELIN SONOREX RK31H.....	26
Figura 17. Spin coater SCS G3P8 Cookson Electronics	27
Figura 18. Horno calefactor Memmert	27
Figura 19. Cámara de vacío	28



Figura 20. Bomba de vacío LEBOLD AG DIVAC 2.5T.....	28
Figura 21. Medidor y controlador PFEIFFER VACCUUM DCU150.....	29
Figura 22. Fuente DELTA ELEKTONIKA SM 45-70 D.....	29
Figura 23. Simulador solar SUN 2000 ABET TECHNOLOGIES.....	30
Figura 24. Electrómetro y fuente de voltaje programable 230 KEITHLEY.....	30
Figura 25. Bomba SÜSS MicroTec MP 1.....	31
Figura 26. Caja de vacío para la caracterización	31
Figura 27. Cajas de medida para la caracterización	32
Figura 28. Materiales necesarios para la fabricación de OSC. En orden: acetato de zinc dehidratado, PCBM, P3HT, etanolamina, metoxietanol, ácido de limpieza, diclorobenceno, isopropanol, sustratos con ITO, filamento de plata	33
Figura 29. Simulación de sustrato de vidrio con capa de ITO.....	34
Figura 30. Soporte para eliminación de ITO	35
Figura 31. Proceso de eliminación de ITO.	35
Figura 32. Simulación de sustrato tras eliminar ITO	36
Figura 33. Proceso de limpieza con baño de ultrasonidos	37
Figura 34. Disolución de ZnO en vial de vidrio.....	38
Figura 35. Disolución de capa activa en vial de vidrio.....	39
Figura 36. Simulación de sustrato tras haber depositado y limpiado la capa de ZnO	40
Figura 37. Simulación del sustrato tras haber depositado y limpiado la capa activa	41
Figura 38. Máscaras metálicas para la deposición de Ag.....	42
Figura 39. Hilo de tungsteno con 2 filamentos de plata en su interior.....	42
Figura 40. Simulación de OSC acabada.....	43
Figura 41. OSC fabricada en el laboratorio.....	44
Figura 42. Interfaz del programa LabVIEW	44
Figura 43. Representación de células presentes en un sustrato	45
Figura 44. Caja de vacío para caracterización	46
Figura 45. . Mecanismo de interacción del ZnO ante la irradiación de rayos UV en presencia de oxígeno	47
Figura 46. Curvas I-V de célula 23/02/15 R2-A.....	48
Figura 47. Curvas I-V de célula 27/03/17 R1-B.....	49
Figura 48. Curvas I-V de célula 23/02/17 R1-C.....	50
Figura 49. Curvas I-V de célula 27/03/17 R2-C.....	51
Figura 50. Curvas I-V de célula 24/04/17 R2-D.....	52
Figura 51. Eficiencia de célula 23/02/17 R1-C.....	53



Figura 52. Eficiencia de célula 23/02/17 R2-A	54
Figura 53. Eficiencia de célula 27/03/17 R1-D	55
Figura 54. Eficiencia de célula 27/03/17 R2-C.....	57
Figura 55. Eficiencia de célula 24/04/17 R2-D	58
Figura 56. FF de célula 23/02/17 R1-C.....	59
Figura 57. FF de célula 01/03/17 R2-A.....	60
Figura 58. FF de célula 23/02/17 R2-A.....	61
Figura 59. FF de célula 27/03/17 R2-C.....	63
Figura 60. FF de célula 24/04/17 R2-D	64
Figura 61. I_{SC} de célula 23/02/17 R2-D.....	65
Figura 62. I_{SC} de célula 01/03/17 R2-A.....	66
Figura 63. I_{SC} de célula 27/03/17 R2-C.....	68
Figura 64. I_{SC} de célula 24/04/17 R2-D	69
Figura 65. V_{OC} de célula 01/03/17 R2-A.....	70
Figura 66. V_{OC} de célula 23/02/17 R2-D	71
Figura 67. V_{OC} de célula 27/03/17 R2-C.....	73
Figura 68. V_{OC} de célula 24/04/17 R2-D	74



5.2. Listado de tablas

Tabla 1. Parámetros característicos de OSCs invertidas con diferentes capas intermedias.....	10
Tabla 2. Valores medios de células solares convencionales de heterounión dispersa con P3HT:PCBM empleando LiF-Al como electrodo y células solares invertidas de heterounión dispersa usando ZnO NPs o ZnO procesado mediante sol-gel sobre ITO/vidrio y ZnO NPs sobre ITO/plástico. Las medias se han obtenido sobre diez dispositivos probados. El paréntesis denota el mayor valor obtenido.....	16
Tabla 3. Eficiencia de célula 23/02/17 R1-C	54
Tabla 4. Eficiencia de célula 23/02/17 R2-A	55
Tabla 5. Eficiencia de célula 27/03/17 R1-D	56
Tabla 6. Eficiencia de célula 27/03/17 R2-C	57
Tabla 7. Eficiencia de célula 24/04/17 R2-D.....	58
Tabla 8. FF de célula 23/02/17 R1-C	60
Tabla 9. FF de célula 01/03/17 R2-A.....	61
Tabla 10. FF de célula 23/02/17 R2-A.....	62
Tabla 11. FF de célula 27/03/17 R2-C	63
Tabla 12. FF de célula 24/04/17 R2-D.....	64
Tabla 13. I_{SC} de célula 23/02/17 R2-D.....	66
Tabla 14. I_{SC} de célula 01/03/17 R2-A.....	67
Tabla 15. I_{SC} de célula 27/03/17 R2-C.....	68
Tabla 16. I_{SC} de célula 24/04/17 R2-D.....	69
Tabla 17. V_{OC} de célula 01/03/17 R2-A.	71
Tabla 18. V_{OC} de célula 23/02/17 R2-D.	72
Tabla 19. V_{OC} de célula 27/03/17 R2-C.....	73
Tabla 20. V_{OC} de célula 24/04/17 R2-D	74
Tabla 21 Comparaciones de constantes de tiempo de todos los dispositivos caracterizados	76



6. Bibliografía

1. Cardinaletti I et al. Toward bulk heterojunction polymer solar cells with thermally stable active layer morphology. 2014; **4**.
2. Brabec CJ et al. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. 2010; **22**: 3839-56.
3. Li G, Zhu R, Yang Y. Polymer solar cells. 2012; **6**: 153-61.
4. Cowan SR, Roy A, Heeger AJ. Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. 2010; **82**.
5. De Jong MP, Van Ijzendoorn LJ, De Voigt MJA. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. 2000; **77**: 2255-7.
6. Günes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. Conjugated polymer-based organic solar cells. 2007; **107**: 1324-38.
7. Hau SK, Yip HL, Jen AKY. A review on the development of the inverted polymer solar cell architecture. 2010; **50**: 474-510.
8. Jörgensen M, Norrman K, Krebs FC. Stability/degradation of polymer solar cells. 2008; **92**: 686-714.
9. Jae KL et al. Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. 2008; **130**: 3619-23.
10. Kim H, Shin M, Park J, Kim Y. Effect of long time annealing and incident light intensity on the performance of polymer: Fullerene solar cells. 2010; **9**: 400-6.
11. Kim SY, Hong K, Kim K, Lee JL. Increase of quantum efficiency in organic light emitting diodes with Mg-Al alloy cathode and RhO₂-coated ITO anode. 2008; **4**: 63-6.
12. Scharber MC et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. 2006; **18**: 789-94.
13. Spanggaard H, Krebs FC. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. 2004; **83**: 125-46.
14. Huang JS, Chou CY, Lin CF. Enhancing performance of organic-inorganic hybrid solar cells using a fullerene interlayer from all-solution processing. 2010; **94**: 182-6.
15. Krebs FC et al. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration. 2009; **93**: 422-41.



16. Zhang F et al. Recent development of the inverted configuration organic solar cells. 2011; **95**: 1785-99.
17. Lloyd MT et al. Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells. 2009; **19**: 7638-42.
18. Oyamada T, Maeda C, Sasabe H, Adachi C. Efficient Electron Injection Mechanism in Organic Light-Emitting Diodes Using an Ultra Thin Layer of Low-Work-Function Metals. 2003; **42**: L1535-L1538.
19. Reese MO et al. Photoinduced degradation of polymer and polymer-fullerene active layers: Experiment and theory. 2010; **20**: 3476-83.
20. Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. Dye-sensitized solar cells. 2010; **110**: 6595-663.
21. Huang H, Huang J. *Organic and hybrid solar cells*.: 2014.
22. Rand BP, Richter H. *Organic solar cells: Fundamentals, devices, and upscaling*.: 2014.
23. Hau SK et al. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. 2008; **92**.
24. Heeger AJ. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation. 2014; **26**: 10-28.
25. Xu Z et al. Vertical phase separation in poly(3-hexylthiophene): Fullerene derivative blends and its advantage for inverted structure solar cells. 2009; **19**: 1227-34.
26. Li S et al. Preparation and characteristics of Nb-doped indium tin oxide thin films by RF magnetron sputtering. 2012; **8**: 460-3.
27. Kim JH et al. Transparent Conductive ITO/Ag/ITO Electrode Deposited at Room Temperature for Organic Solar Cells. 2017; **46**: 306-11.
28. Belo GS, da Silva BJP, de Vasconcelos EA, de Azevedo WM, da S, Jr. A simplified reactive thermal evaporation method for indium tin oxide electrodes. 2008; **255**: 755-7.
29. Lan YF, Peng WC, Lo YH, He JL. Indium tin oxide films deposited by thermionic-enhanced DC magnetron sputtering on unheated polyethylene terephthalate polymer substrate. 2009; **44**: 1760-4.
30. Luis A et al. ITO coated flexible transparent substrates for liquid crystal based devices. 2002; **64**: 475-9.
31. Meng LJ, Gao J, dos Santos MP, Wang X, Wang T. The effect of the ion beam energy on the properties of indium tin oxide thin films prepared by ion beam assisted deposition. 2008; **516**: 1365-9.
32. Sasabayashi T et al. Comparative study on structure and internal stress in tin-doped indium oxide and indium-zinc oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering. 2003; **445**: 219-23.



33. Takahashi Y et al. Dip-coating of ITO films. 1997; **218**: 129-34.
34. Zheng JP, Kwok HS. Low resistivity indium tin oxide films by pulsed laser deposition. 1993; **63**: 1-3.
35. Azzopardi B et al. Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment. 2011; **4**: 3741-53.
36. Roes AL, Alsema EA, Blok K, Patel MK. Ex-ante environmental and economic evaluation of polymer photovoltaics. 2009; **17**: 372-93.
37. Kohlsäntdt M et al. Inverted ITO- and PEDOT:PSS-free polymer solar cells with high power conversion efficiency. 2013; **117**: 98-102.
38. Wang Z et al. Efficient Inverted ITO-Free Organic Solar Cells Based on Transparent Silver Electrode with Aqueous Solution-Processed ZnO Interlayer. 2017; **2017**.
39. Wong KW et al. Blocking reactions between indium-tin oxide and poly (3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulphonate) with a self-assembly monolayer. 2002; **80**: 2788-90.
40. Woo S et al. 8.9% single-stack inverted polymer solar cells with electron-rich polymer nanolayer-modified inorganic electron-collecting buffer layers. 2014; **4**.
41. Kyaw AKK et al. Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure. 2013; **25**: 2397-402.
42. Bob B, Song TB, Chen CC, Xu Z, Yang Y. Nanoscale dispersions of gelled SnO₂: Material properties and device applications. 2013; **25**: 4725-30.
43. Song J et al. Nanostructured Electron-Selective Interlayer for Efficient Inverted Organic Solar Cells. 2015; **7**: 18460-6.
44. Gonzalez-Valls I, Lira-Cantu M. Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: A review. 2009; **2**: 19-34.
45. Liao SH, Jhuo HJ, Cheng YS, Chen SA. Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance. 2013; **25**: 4766-71.
46. Small CE et al. High-efficiency inverted dithienogermole-thienopyrrolodione-based polymer solar cells. 2012; **6**: 115-20.
47. You J et al. Metal oxide nanoparticles as an electron-transport layer in high-performance and stable inverted polymer solar cells. 2012; **24**: 5267-72.
48. Yip HL, Hau SK, Baek NS, Jen AKY. Self-assembled monolayer modified ZnO/metal bilayer cathodes for polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells. 2008; **92**.
49. Ong BS, Li C, Li Y, Wu Y, Loutfy R. Stable, solution-processed, high-mobility ZnO thin-film transistors. 2007; **129**: 2750-1.
50. Gilot J, Barbu I, Wienk MM, Janssen RAJ. The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: Theoretical and experimental study. 2007; **91**.



51. Pacholski C, Kornowski A, Weller H. Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods. 2002; **41**: 1188-91.
52. Gilot J, Wienk MM, Janssen RAJ. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. 2007; **90**.
53. Roest AL, Kelly JJ, Vanmaekelbergh D, Meulenkaamp EA. Staircase in the electron mobility of a ZnO quantum dot assembly due to shell filling. 2002; **89**: 368011-4.
54. Allemand PM et al. Two Different Fullerenes Have the Same Cyclic Voltammetry. 1991; **113**: 1050-1.
55. Singh TB et al. High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C60 films. 2005; **6**: 105-10.
56. Brabec CJ et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. 2001; **11**: 374-80.
57. Thompson BC, Fröchet MJM. Polymer-fullerene composite solar cells. 2008; **47**: 58-77.
58. Arkhipov VI, Bässler H. Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers. 2004; **201**: 1152-87.
59. Gaines GL, III, ÖNeil MP, Svec WA, Niemczyk MP, Wasielewski MR. Photoinduced Electron Transfer in the Solid State: Rate vs Free Energy Dependence in Fixed-Distance Porphyrin-Acceptor Molecules. 1991; **113**: 719-21.
60. Sariciftci NS, Smilowitz L, Heeger AJ, Wudl F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. 1992; **258**: 1474-6.
61. Brabec CJ et al. A low-bandgap semiconducting polymer for photovoltaic devices and infrared emitting diodes. 2002; **12**: 709-12.
62. Winder C et al. Sensitization of low bandgap polymer bulk heterojunction solar cells. 2002; **403-404**: 373-9.
63. Rand BP, Burk DP, Forrest SR. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. 2007; **75**.
64. Li G et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. 2005; **4**: 864-8.
65. Koster LJA, Mihailetschi VD, Blom PWM. Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. 2006; **88**: 1-3.
66. Taima T, Chikamatsu M, Yoshida Y, Saito K, Yase K. Nanocrystalline metal electrodes for high-efficiency organic solar cells. 2004; **85**: 1832-4.
67. Xing K et al. The interaction of poly(p-phenylenevinylene) with air. 1996; **8**: 971-4.
68. Krebs FC. Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes. 2008; **92**: 715-26.



*Trabajo Fin de Grado:
Fabricación y optimización de células solares poliméricas en configuración invertida*

69. Jørgensen M et al. Stability of polymer solar cells. 2012; **24**: 580-612.
70. Ferreira SR, Lu P, Lee YJ, Davis RJ, Hsu JWP. Effect of zinc oxide electron transport layers on performance and shelf life of organic bulk heterojunction devices. 2011; **115**: 13471-5.
71. Scharber MC et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. 2006; **18**: 789-94.