



Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

Herbert Rafael de los Santos Bojórquez

Diseño de celdas solares poliméricas con configuración
invertida

Lugar donde se realiza el proyecto: Centro de
Investigaciones en Óptica, A.C.

Asesor interno: M.C. Raúl Moreno Rincón

Asesor externo: Dr. Enrique Pérez Gutiérrez

León, Guanajuato; 2014

Contenido

ABSTRACT	4
CAPÍTULO I GENERALIDADES	5
1.1 Introducción	5
1.2 Problemática	6
1.3 Justificación	7
1.4 Objetivos	8
1.4.1 Objetivo general	8
1.4.2 Objetivos particulares	8
1.5 Alcances y limitaciones	8
1.6 Caracterización del área en que se participó	9
1.6.1 Antecedentes de la empresa	9
1.6.2 Organigrama de la empresa	11
1.6.3 Misión, Visión y Valores	11
1.6.4 Descripción del área donde se realizó el proyecto	12
1.7 Antecedentes	13
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.....	16
2.1 Fundamento teórico.....	16
2.1.1 Celdas solares inorgánicas	16
2.1.2 Principio de funcionamiento de una celda solar de silicio	17
2.1.3 Estructura y funcionamiento de una celda solar orgánica.....	17
2.1.4 Materiales empleados en la fabricación de Celdas Solares Orgánicas	20
2.1.5 Caracterización optoelectrónica de celdas solares	24
2.1.6 Aparatos y metodologías aplicadas para la fabricación de celdas solares poliméricas	25
2.1.7 Proceso de calibración de potencia de entrada para celdas solares orgánicas	31
2.1.8 Caracterización de celdas solares poliméricas	32
CAPÍTULO III DESARROLLO	35

3.1 Desarrollo experimental.....	35
3.1.1 Preparación de un OLED con el polímero MEH-PPV	35
3.1.2 Proceso de fabricación de OLEDs.....	36
3.1.3 Construcción de celdas solares poliméricas en configuración directa	38
3.1.4 Construcción de celdas solares poliméricas en configuración invertida	41
3.1.5 Observación del efecto del tratamiento de plasma sobre la superficie de capa activa	43
3.1.6 Depósito de PEDOT:PSS sobre capa activa	44
3.1.7 Fabricación de celdas en configuración directa con PEDOT PH1000.....	44
3.1.8 Fabricación de celdas con PTB7 como polímero semiconductor para capa activa	45
3.2 Implementación	46
CAPÍTULO IV RESULTADOS.....	48
4.1 Gráficas obtenidas.....	48
4.1.1 Curvas obtenidas de celdas solares orgánicas en configuración directa	48
4.1.2 Curvas obtenidas de celdas solares orgánicas en configuración inversa.....	50
4.1.3 Imágenes de capa activa sometida a tratamiento de plasma obtenidas por AFM.....	51
4.1.4 Imágenes del efecto producido por el PEDOT:PSS sobre capa activa.....	52
4.1.5 Curvas obtenidas de experimentos realizados con PEDOT PH1000	54
4.1.6 Curvas obtenidas de celdas fabricadas con PTB7	56
Conclusiones y recomendaciones	57
Competencias desarrolladas y/o aplicadas.....	58
REFERENCIAS.....	59

ABSTRACT

This manuscript reports the work carried out for research stay that was held at the Center for Research in Optics, to study the methodology, compounds and instruments to fabricate polymeric solar cells in inverted configuration. It describes the theory to fabricate organic solar cells in bulk heterojunction architecture, the polymers and materials used particularly MEH-PPV, P3HT PTB7, and fullerene (PC71BM) as well as the methods and procedures used for their fabrication. On the other hand, the main goal of the project was found the best method for fabrication of organic solar cells in inverted configuration. For the last issue we explored the effects of plasma treatment on the active layer, experiments with surface modifiers and experiments with different kind of hole and electron transport layers. The best results were obtained with ITO-PEIE as cathode, MoO₃ as hole transport material, TiO_x as electron transport material and silver as anode

CAPÍTULO I GENERALIDADES

1.1 Introducción

Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos, ha existido un notable esfuerzo para que estos materiales puedan emular el comportamiento de dispositivos basados en materiales inorgánicos. Ejemplos de estos dispositivos son las celdas solares, los transistores de efecto de campo (FETs) y los diodos emisores de luz (LEDs) orgánicos.

En los últimos 20 años se han dedicado grandes esfuerzos para desarrollar diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) los cuales tienen aplicaciones en pantallas, señalizadoras (displays) e incluso en iluminación. Gracias al desarrollo de esta tecnología, se han podido realizar otros dispositivos como celdas solares poliméricas (OPVs). La evolución de la eficiencia de conversión lograda desde la década de los 70's en las celdas OPVs ha sido impactante: en 1975 fue del 0.001 %; en 1986 del 1 %; en 2006 fue del 5.5 %; en 2009 fue del 6.1 % y actualmente (2011-2012) se han reportado eficiencias superiores al 9 %. Sin embargo es de importancia señalar que en los grupos de investigación y en la literatura la mayoría de las investigaciones reportan eficiencias típicas entre 3 y 5 %. [1]

Las celdas solares poliméricas son aquellas que tienen por material activo una mezcla entre un polímero semiconductor y un derivado del fullereno. La investigación realizada sobre este tipo de dispositivos demuestra que son una prometedora fuente de energía alterna, debido a que su costo de producción es menor al de las celdas de silicio. Estas celdas pueden ser fabricadas sin necesitar condiciones especiales, ya que se utilizan técnicas sencillas para el depósito de películas de polímeros tales como el Spin-Coating, Dr. Blade, Roll to Roll, entre otras. Otra ventaja que poseen es su capacidad de ser fabricadas sobre diversos sustratos por ejemplo vidrio, plástico flexible y materiales de uso textil. A pesar de que las eficiencias logradas con este tipo de celdas no son del orden de las celdas de silicio, actualmente se llevan a cabo estudios, investigaciones y pruebas

de laboratorio que permitan fabricar celdas cada vez más eficientes y con mayor tiempo de vida.

Para lograr esto, se han dedicado esfuerzos para desarrollar diferentes arquitecturas en la estructura de una celda orgánica entre las que podemos nombrar a las celdas bicapa, heterounión de volumen en configuración directa o invertida, arquitectura tándem, etc. Una de las arquitecturas más favorecidas es la arquitectura de heterounión de volumen en configuración invertida. La principal ventaja de este tipo de celdas radica en que el polímero utilizado como capa transportadora de huecos (generalmente se usa el polímero PEDOT:PSS) no se encuentra en contacto con el ánodo (un óxido de indio-estaño, ITO), ya que se ha reportado que esta interfaz PEDOT:PSS-ITO causa inestabilidad de las celdas a largo plazo. Una celda solar orgánica en configuración invertida está formada de los mismos componentes que una celda en configuración directa. La diferencia entre ambas radica en la posición de su capa transportadora de huecos (HTL), capa transportadora de electrones (ETL) y sus terminales (ánodo y cátodo). Al invertir la interfaz de las capas, se asegura que no exista contacto entre el PEDOT:PSS y el ITO, lo cual beneficia al tiempo de vida útil de la celda. Otra ventaja de estas celdas es que se puede sustituir al PEDOT:PSS por otros compuestos como son los óxidos metálicos; entre ellos, óxido de molibdeno, óxido de vanadio y óxido de níquel.

1.2 Problemática

Uno de los mayores retos en la fabricación de celdas solares poliméricas consiste en generar celdas con altas eficiencias y mayor estabilidad. Para ello, es importante conocer las propiedades fisicoquímicas de los compuestos y polímeros que se utilizan para su fabricación. Actualmente, el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), realiza investigación sobre celdas solares poliméricas y es líder en el país en este tema [1]. Las celdas que se han desarrollado en el GPOM tienen una eficiencia del 6%; sin embargo, se busca lograr que esas celdas tengan

una mejor estabilidad. Esta estabilidad puede lograrse mediante el desarrollo de celdas con configuración inversa.

La configuración invertida genera dispositivos que son menos sensibles a parámetros tales como humedad, presión, nivel de oxígeno y temperatura, los cuales influyen de manera significativa en el comportamiento de las celdas una vez que han sido fabricadas. Por ello, es importante también conocer y controlar el ambiente en el cuál se fabrican estos dispositivos fotovoltaicos. Actualmente se están realizando esfuerzos en el GPOM-CIO en trabajos de encapsulación de celdas, para prolongar su tiempo de vida y disminuir el nivel de degradación.

1.3 Justificación

Las celdas solares orgánicas en configuración invertida han demostrado ser más estables que las celdas en configuración directa; es decir, su tiempo de vida en condiciones ambiente normales es mayor. Además de ello, las celdas con este tipo de configuración pueden alcanzar un porcentaje de eficiencia igual o superior al de las celdas de estructura directa.

Por eso es importante desarrollar y optimizar una metodología adecuada para la fabricación de este tipo de celdas, así como conocer y controlar las condiciones de su fabricación.

En México la investigación sobre dispositivos electrónicos orgánicos y más específicamente en celdas solares es escasa, aún en el GPOM solamente se tiene como antecedente una celda orgánica en configuración invertida con eficiencia de 2.66%. Con el propósito de superar esta eficiencia anterior, se probarán distintos materiales poliméricos como MEH-PPV, P3HT y PTB7, así como técnicas de evaporación de óxidos metálicos y otros metales que servirán como capas transportadoras de cargas libres y ánodos. Retomar el estudio y fabricación de estos dispositivos en el GPOM podría abrir las puertas

a nuevos y mejores resultados que lo posicionen como un líder en la investigación de celdas solares orgánicas con alta eficiencia y mayor estabilidad.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Diseñar e implementar una celda solar eficiente a base de polímeros conjugados, empleando una configuración invertida y llevar a cabo la evaluación de su funcionamiento y estabilidad en comparación con una celda con configuración directa.

1.4.2 Objetivos particulares

- Diseño e implementación de una celda solar a base de polímeros semiconductores.
- Fabricación de celdas solares poliméricas con configuración directa y eficiencias mayores al 3%.
- Fabricación de celdas solares poliméricas eficientes con configuración invertida.
- Evaluación de la estabilidad de una celda solar polimérica con configuración invertida.
- Comparación de la eficiencia y estabilidad de celdas solares con configuración directa en invertida.

1.5 Alcances y limitaciones

Este proyecto se enfoca en el estudio y desarrollo de celdas solares poliméricas en configuración invertida. Se establecerá una metodología para la fabricación de prototipos de celdas solares a nivel laboratorio y se determinarán a través de un estudio detallado los materiales adecuados que permitan obtener una mayor eficiencia de conversión.

Uno de los principales retos de este proyecto es la falta de experiencia dentro del grupo en la fabricación de dispositivos con esta configuración, por lo tanto, el objetivo principal es establecer una metodología y las expectativas para la obtención de altas eficiencias son medidas.

1.6 Caracterización del área en que se participó

1.6.1 Antecedentes de la empresa

Acorde con el objetivo que el CONACYT estableció desde sus inicios, de fomentar una cultura competitiva basada en el desarrollo científico y tecnológico, enmarcando sus acciones en las políticas y objetivos del Plan Indicativo de Ciencia y Tecnología 1976-1982, el Consejo tuteló la fundación del Centro de Investigaciones en Óptica, Asociación Civil, (CIO), en la ciudad de León Gto. Dicho proceso de creación tuvo su inicio legal el 18 de Abril de 1980, en un acto protocolario en el que se levantó el acta constitutiva de la nueva institución, donde aparecen como firmantes quienes en la época eran autoridad en niveles de gobierno y dependencias oficiales: el Dr. Edmundo Flores, Director General del CONACYT, el Dr. Guillermo Soberón Acevedo, Rector de la UNAM, el Lic. Enrique Velasco Ibarra, Gobernador Constitucional del Estado de Guanajuato y el Lic. Harold Gabriel Appetl, Presidente del Ayuntamiento Constitucional de la Ciudad de León Gto.

La firma del acta constitutiva fue el corolario de múltiples afanes, retos, trabajo y logros previos que fueron encabezados por Dr. Daniel Malacara Hernández, primer científico mexicano en obtener un Doctorado en Óptica en la Universidad de Rochester en 1965, y actual Investigador Emérito del S.N.I., quien es referencia obligada en el desarrollo de la Óptica en todo el mundo. Es esa época y desde diversos encargos y puestos científicos y académicos tanto en la UNAM (en la Facultad de Ciencias primero y más adelante en el Instituto de Astronomía) y después en el INAOE (en donde colaboró en el proyecto para fundarlo a partir del antiguo Observatorio Astrofísico de Tonantzintla), trabajó convencido de la necesidad impostergable de crear en México una institución científica del más alto

nivel dedicada en exclusiva al desarrollo de la Óptica, rama del conocimiento que tal como fue previsto por él mismo, es actualmente pieza fundamental y base estratégica de importantes y valiosos desarrollos en ciencia y tecnología.

En el esfuerzo por llevar a la realidad lo que entonces era una idea visionaria participaron desde múltiples frentes, personalidades que son ampliamente reconocidos por su trabajo académico, como el Dr. Arcadio Poveda Ricalde, quien impulsó primero la vocación científica del entonces joven estudiante Malacara, como su profesor en varios cursos en la UNAM y lo incorporó después al Instituto de Astronomía, siendo además su tutor de tesis de la licenciatura en física y alentando y apoyando sus posteriores pasos en el INAOE y en la fundación del CIO. Igualmente recibió apoyo en muchas etapas de su desarrollo profesional de parte del Dr. Guillermo Haro Barraza quien en su momento lo incluyó en el ya mencionado proyecto de transformación del Observatorio Astrofísico en Instituto Nacional y más adelante lo alentó en la constitución del CIO. Similar importancia tuvieron además los titulares de los niveles de gobierno estatal y municipal que ocupaban los cargos en el periodo previo al de quienes firmaron el acta constitutiva, pues fueron los primeros los que acogieron la idea, alentaron el impulso y otorgaron las facilidades necesarias, nunca sencillas ni desdeñables, para que la fundación del CIO llegara a buen término en el estado de Guanajuato y en la ciudad de León más concretamente, en un escenario que tuvo como ingredientes adicionales la oferta y competencia de otros estados de la república para recibir al CIO, en el marco de descentralización impulsada fuertemente en ese momento por el gobierno federal. Esas personas que con sus decisiones y apoyo concretaron el destino del Centro fueron el Lic. Luis H. Ducoing Gamba como titular del gobierno del estado y el C. Roberto Plascencia Saldaña como máxima autoridad del Consejo Municipal que regía a la ciudad de León en la época en que el CIO se gestaba.

1.6.2 Organigrama de la empresa

El organigrama del Centro de Investigaciones en Óptica (**Figura 1.1**) está integrado por el Dr. Elder de la Rosa Cruz (Director General), el Dr. Luis Armando Díaz Torres (Director de Formación Académica), Dr. Gabriel Ramos Ortiz (Director de Investigación), Dr. Gonzalo Paéz Padilla (Director de Tecnología e Innovación) y el C. Gerardo Sánchez (Director Administrativo).



Fig. 1.1 Organigrama del Centro de Investigaciones en Óptica.

1.6.3 Misión, Visión y Valores

Misión

El Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. es un centro público cuyo propósito es desarrollar investigación básica y aplicada en el campo de la óptica, que contribuya a los esfuerzos de la comunidad científica para impulsar las fronteras del conocimiento y su aplicación en el sector productivo y social del país, además de la formación de recursos

humanos de alto nivel, el desarrollo y a transferencia de tecnología, y la contribución de una cultura científica y tecnológica en la sociedad mexicana.

Visión

Ser un centro de investigación de excelencia, con liderazgo nacional y reconocimiento internacional creciente en el campo de la óptica, ocupando un lugar central en el desarrollo de la ciencia y la tecnología de nuestro país.

1.6.4 Descripción del área donde se realizó el proyecto

El Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) pertenece a la División de Fotónica del Centro de Investigaciones en Óptica. Es un grupo de investigación que realiza trabajo de forma interdisciplinaria e interinstitucional, el grupose encuentra conformado por doctores con formación en física, química así como ingenieros con diversas especialidades y, tiene colaboraciones con académicos de diversas instituciones nacionales e internacionales [2].

El trabajo de investigación del GPOM está enfocado básicamente en:

- Desarrollo, caracterización y estudio de materiales fotónicos inorgánicos y orgánicos, atendiendo sus propiedades ópticas lineales y no-lineales tanto en forma de bulto como en nano-estructuras así como su implementación en dispositivos opto-electrónicos (celdas solares orgánicas) y sensores.
- Desarrollo de la instrumentación y la aplicación de técnicas espectroscópicas en diversos campos como la bio-fotónica, alimentos, fármacos, arqueología, industria del calzado y pintura.

1.7 Antecedentes

Síntesis y caracterización de celdas solares orgánicas con P3HT:PCBM

Conscientes sobre el calentamiento global y la disminución de las reservas de combustibles fósiles se han acelerado las investigaciones para encontrar fuentes de energía renovable de bajo costo. Las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs) podrían ser una fuente; sin embargo, poseen una lista de desventajas, incluyendo bajas eficiencias, tiempos de vida cortos y electrodos conductores caros. Reemplazar el ITO con CVD grafeno se puede eliminar uno de los inconvenientes asociados con celdas fotovoltaicas orgánicas. En este trabajo se llevaron a cabo los primeros pasos hacia la meta de desarrollar un proceso para sintetizar y caracterizar celdas solares invertidas y normales utilizando poly(3-hexylthiophene) (P3HT), [6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester (PCBM). El rendimiento y la estabilidad fueron evaluadas para cada tipo de celda solar. La celda solar normal más eficiente alcanzó una eficiencia de conversión de potencia de 2.9%, un factor de llenado de 0.35 y un voltaje en circuito abierto de 0.49 V. Los intentos para sintetizar celdas invertidas fueron exitosos, y las eficiencias fueron tan altas como 0.61%, con un factor de llenado de 0.26 y un voltaje en circuito abierto de 0.35V [3]. Las celdas invertidas fueron mucho más estables que las celdas normales; las eficiencias inicialmente incrementaron más de lo que decrementaron y se mantuvieron relativamente estables después de 10 horas de iluminación constante con una lámpara.

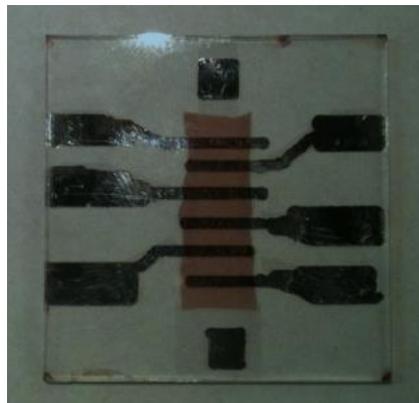


Fig. 1.2 Celdas solares orgánicas fabricadas sobre sustrato de ITO.

Propiedades ópticas eléctricas y respuesta óptica del polímero semiconductor MEH-PPV en diodos Schottky

El uso de polímeros conjugados solubles como materiales activos en aplicaciones optoelectrónicas ha abierto la posibilidad de fabricar diferentes dispositivos. Los polímeros conjugados solubles, con su ventaja de bajo costo, flexibilidad y alto coeficiente de absorción, han mostrado la posibilidad de fotodetección y aplicaciones fotovoltaicas. Con el paso de los años, la eficiencia de conversión de potencia ha incrementado rápidamente. Los polímeros conjugados, conocidos como semiconductores orgánicos con propiedades electrónicas, tienen una amplia aplicación en la tecnología electrónica. En años recientes, el poly(2-methoxy-5(2-ethyl)hexoxy-phenylenevinylene) (MEH-PPV) ha sido considerado como uno de los potenciales polímeros conductores para varias aplicaciones optoelectrónicas, como sensores y celdas solares orgánicas, así como diodos emisores de luz (OLEDs) debido a su estabilidad ambiental y propiedades conductoras. El MEH-PPV actúa como un donador de electrones (polímero semiconductor tipo p) con una relativamente baja conductividad debido a la baja movilidad de huecos y electrones cuando se compara con materiales semiconductores inorgánicos [4]. La fabricación y caracterización de diodos Schottky utilizando semiconductores orgánicos como el MEH-PPV y sus derivados ha llamado la atención en años recientes. En este trabajo, un diodo Schottky con ITO/MEH-PPV/aluminio fue fabricado.

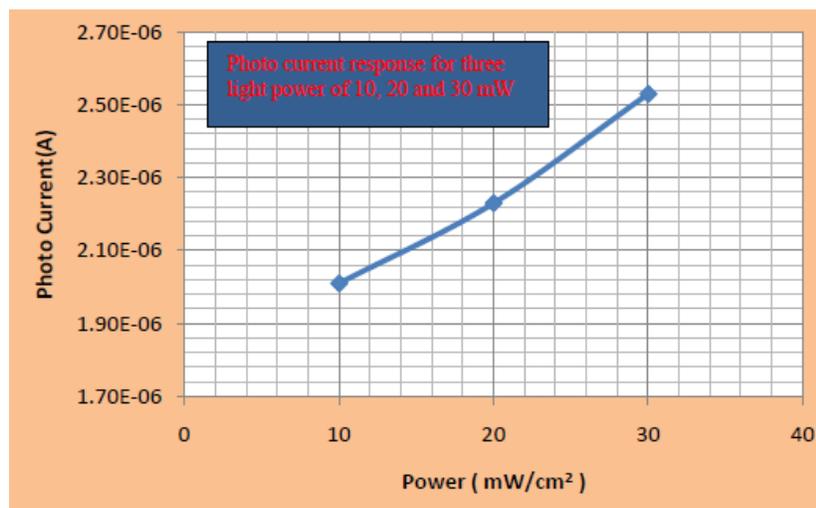


Fig. 1.3 Gráfica de fotocorriente vs. intensidad luminosa del diodo con ITO/MEH-PPV/Al.

Solución procesada de MoOx a baja temperatura, para celdas solares orgánicas estables y eficientes

Una solución procesada de MoOx como capa de extracción de huecos para celdas solares orgánicas es reportada. Una solución de Bis(2,4-pentanedionato)molybdenum(VI) dioxide/isopropanol es usada solamente bajo moderato tratamiento térmico post-deposición a 150°C en ambiente de nitrógeno, el cual es requerido para lograr capas de óxido de molibdeno con una alta función trabajo de 5.3 eV. Se demostró que en celdas solares orgánicas con P3HT:PC60BM las capas de óxido de molibdeno alcanzan un alto factor de llenado de aproximadamente 65% y una eficiencia de 3.3%. Al mismo tiempo, se mejoró la estabilidad de las celdas solares orgánicas, comparadas con las que son fabricadas usando PEDOT:PSS como capa extractora de huecos. [5]

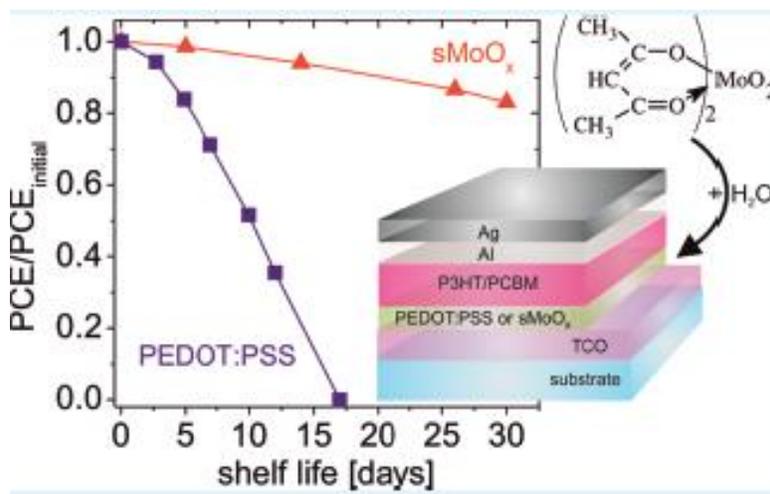


Fig. 1.4 Gráfica de eficiencia vs. tiempo de vida útil en celdas solares orgánicas fabricadas con PEDOT:PSS y MoOx.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 Fundamento teórico

2.1.1 Celdas solares inorgánicas

La principal función de cualquier dispositivo fotovoltaico, o celda solar, es la conversión de energía luminosa en energía eléctrica, que puede ser almacenada en baterías o utilizarse directamente. Actualmente las principales celdas solares están basadas en semiconductores inorgánicos (**Figura 2.1**) y las más generalizadas son a base de silicio (Si), en ellas se han logrado relativamente altas eficiencias, aunque los costos son bastante altos. El 95% de las celdas solares actuales son de Si, pero la tecnología para su fabricación es muy cara y demanda instalaciones con requerimientos que están al alcance de pocos países.

Las celdas solares de silicio disponibles comercialmente en la actualidad tienen una eficiencia de conversión de cerca del 18%. En la actualidad existen una gran variedad de materiales para la producción de celdas solares de silicio (amorfo, monocristalino o policristalino). De igual manera existen otros materiales semiconductores inorgánicos que han sido empleados para la fabricación de celdas solares, entre ellos podemos mencionar el selenuro de cobre e indio, telurio de cadmio, arseniuro de galio, etc.



Fig. 2.1 Celdas solares fabricadas con Silicio.

2.1.2 Principio de funcionamiento de una celda solar de silicio

Las celdas solares a base de silicio (**Figura 2.2**) están constituidas por material dopado con exceso de cargas positivas (silicio tipo p) y con exceso de electrones (silicio tipo n). La luz de ciertas longitudes de onda puede ionizar los átomos en el silicio que se encuentran en la unión entre el material tipo n y p y generar así cargas libres (electrones y huecos) dentro del dispositivo fotovoltaico. Los huecos se mueven hacia la capa tipo p y los electrones hacia capa tipo n. Aunque estas cargas opuestas se atraen mutuamente, la mayoría de ellas solamente se pueden recombinar pasando a través de un circuito externo fuera del material debido a la barrera de potencial interno. Por lo tanto si se hace un circuito se puede producir una corriente a partir de las celdas iluminadas, puesto que los electrones libres tienen que pasar a través del circuito para recombinarse con los huecos positivos.

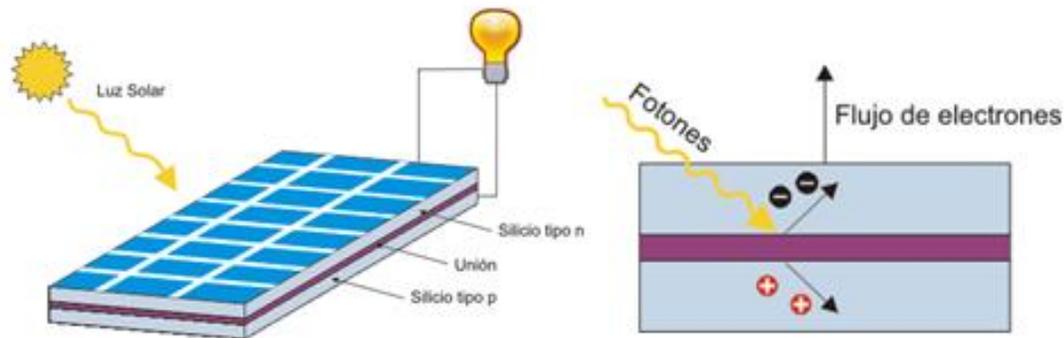


Fig. 2.2 Funcionamiento de una celda fotovoltaica.

2.1.3 Estructura y funcionamiento de una celda solar orgánica

La celda solar orgánica más simple está constituida por una capa activa depositada entre dos electrodos metálicos, un ánodo y un cátodo, con diferentes funciones de trabajo (energía para sacar un electrón de un material). Uno de los electrodos (generalmente el ánodo) debe ser transparente para permitir la entrada de la luz solar hasta la capa activa.

El ánodo habitualmente es un óxido conductor se deposita sobre sustrato de vidrio o bien polímero flexible. El cátodo suele ser un metal como por ejemplo calcio, aluminio o plata.

La capa activa por su parte es una mezcla de un material electrodonador y uno electroceptor, emulando a las celdas inorgánicas. Los procesos básicos que tienen lugar en las celdas solares orgánicas pueden describirse en cinco pasos: absorción de la luz solar o excitación, formación de un par electrón-hueco conocido como excitón, difusión del excitón a la interfaz del material donador y aceptor, disociación del excitón (separación del electrón y hueco) y recolección de cargas en los electrodos, lo anterior se ilustra en la **Fig. 2.3**. Si el excitón, después de formarse, demora en disociarse por tener que moverse hasta la interfaz donador-aceptor, las cargas se recombinan y disminuye la eficiencia de la celda. Para reducir esa recombinación, y además aumentar la absorción de la luz, se han creado estructuras con dos o más capas de semiconductores orgánicos. Estas capas se denominan capa transportadora de huecos y capa transportadora de electrones y que se depositan cerca del ánodo y cátodo respectivamente, la estructura de una celda orgánica se ilustra en la **Fig. 2.4**. En la tabla 1 se realiza una comparación de algunas de las principales características de las celdas orgánicas e inorgánicas.

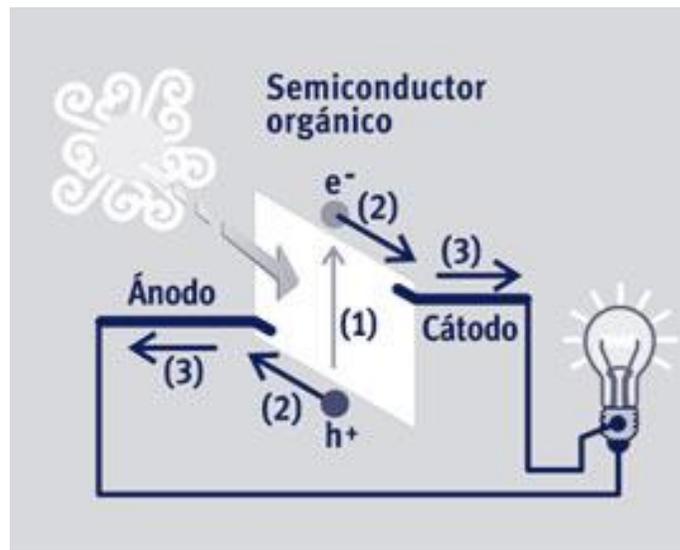


Fig. 2.3 Procesos básicos en una celda solar polimérica.

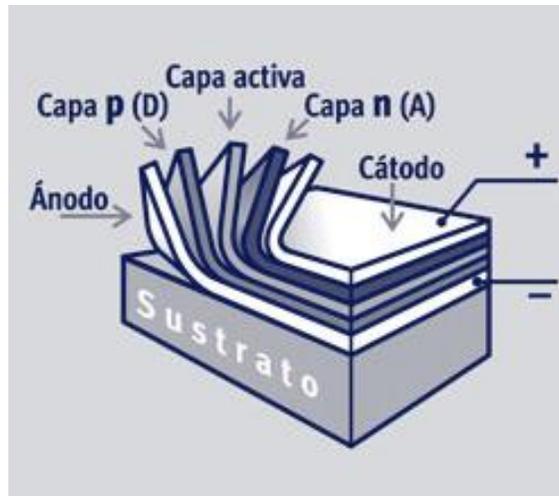


Fig. 2.4 Estructura de una celda solar orgánica.

Tabla 1. Diferencias entre celdas solares poliméricas e inorgánicas		
Características	Celdas solares inorgánicas	Celdas solares poliméricas
Nivel de complejidad en su fabricación	Alto	Reducido
Costo del equipo para su fabricación	Elevado	Medio
Eficiencia de conversión energética	>20%	~ 10%
Tiempo de vida promedio	15 a 20 años	Semanas a meses
Flexibilidad en su forma	Limitada, por su rigidez	Buena flexibilidad y rigidez
Impacto ambiental	Significativo	Mínimo
Adaptabilidad de sus propiedades físicas y químicas	Limitada	Elevada
Costo	Elevado	Medio
Peso	Medio	Ligero

2.1.4 Materiales empleados en la fabricación de Celdas Solares Orgánicas

Como se describió en el punto anterior una celda orgánica está formada por un sustrato donde se deposita en primer lugar el ánodo, usualmente óxido de indio-estaño (ITO), posteriormente se deposita las películas transportadoras de electrones o huecos que pueden ser polímeros u óxidos metálicos y en medio de estas la capa activa a base de polímeros conjugados, finalmente se deposita el cátodo que puede ser un metal como aluminio, plata o alguna aleación de metales. A continuación se describe a detalle cada uno de estos componentes.

Polímeros conjugados

Los polímeros orgánicos conjugados son materiales con una estructura química a base de átomos de carbono que presentan una alternancia de enlaces simples y dobles, esta alternancia de enlaces es lo que se conoce como conjugación. El enlace entre dos átomos de carbono se lleva a cabo mediante electrones de valencia en los enlaces simples y dobles. En el enlace simple (enlace σ) los electrones están fuertemente localizados, mientras que en un enlace doble (enlace π) los electrones se encuentran relativamente libres y pueden moverse a lo largo de la conjugación. Por tanto los electrones de un enlace doble, o también llamados electrones π , son los que confieren la propiedad semiconductor a un polímero conjugado. En la **Figura 2.5** se muestran las estructuras químicas de algunos de los principales polímeros empleados en la capa activa de celdas solares y que se emplean también en este trabajo. Puede observarse que dichos polímeros además de átomos de carbono presentan átomos de otros elementos y cambios en su estructura, estas dos características hacen que presenten propiedades ópticas y electrónicas diferentes. La absorción de luz y la conductividad eléctrica están fuertemente ligadas a la estructura del polímero y a los átomos sustituyentes.

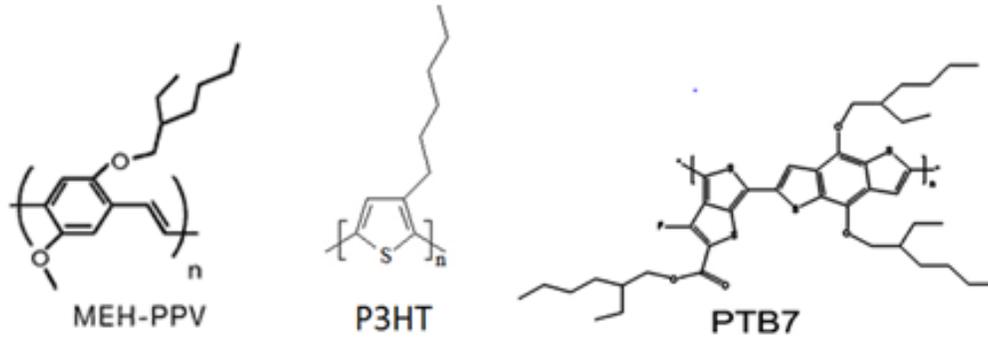


Fig. 2.5 Polímeros utilizados para la fabricación de celdas solares orgánicas.

ITO

Las películas de ITO se usan comúnmente como ánodo en las estructuras de OLEDs y celdas solares orgánicas debido a sus propiedades únicas de alta conductividad eléctrica ($\sim 10^4$ S/cm) y alta transmitancia óptica ($\sim 90\%$) en el rango de longitud de onda visible. El ITO usado como conductor transparente en dispositivos optoelectrónicos como OLEDs, displays de cristal líquido (LCDs) y de LEDs. En la **Figura 2.6** se muestra una imagen de una placa de vidrio con una película de ITO transparente.

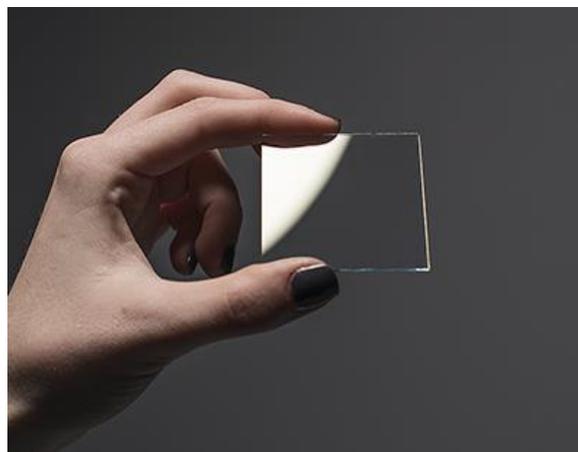


Fig. 2.6 Sustrato de vidrio con ITO utilizado para la fabricación de celdas solares orgánicas.

MEH-PPV

En los últimos años, el poli(2-metoxietil-5(2etil)hexiloxi-fenileno) (MEH-PPV) ha sido considerado como uno de los polímeros potenciales para varias aplicaciones optoelectrónicas, tales como sensores y celdas solares orgánicas, así como diodos emisores de luz orgánicos[3]. El MEH-PPV actúa como un donador de electrones (polímero semiconductor tipo P) con una conductividad relativamente baja debido a su escasa movilidad de huecos y electrones comparada con materiales semiconductores inorgánicos. Su estructura química se muestra en la **Figura 2.7**.

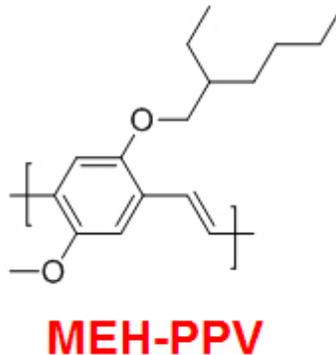


Fig. 2.7 Estructura química del MEH-PPV.

Fullereno

Los derivados de fullereno, son materiales electroaceptores (conductores de electrones), se mezclan con polímeros electrodonadores para formar una mezcla donador-aceptor en la capa activa de las celdas solares. Los derivados del fullereno más utilizados en este campo son el PC61BM y el PC71BM. Su estructura química se muestra en la **Figura 2.8** y puede observarse que el fullereno C71 presenta una estructura conjugada mayor, por que suele presentar una mayor conducción eléctrica que el C61. Su estructura química también presenta una cadena alifática que los hace solubles en disolventes orgánicos.

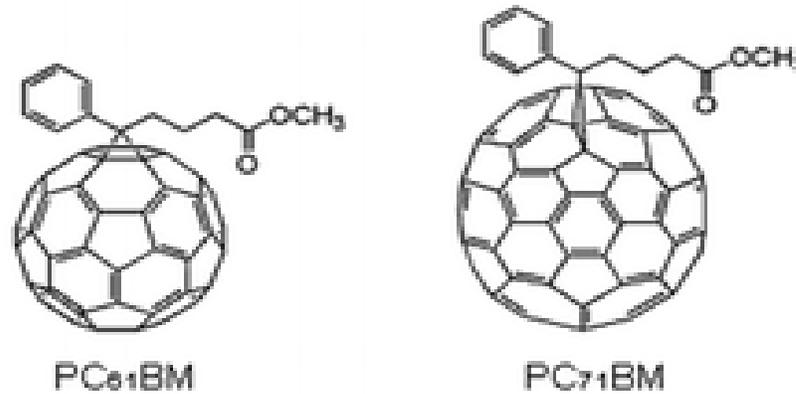


Fig. 2.8 Estructura química del PC61BM y PC71BM.

2.1.4.5 PEDOT:PSS

Este polímero es una mezcla de los polímeros poli(3,4-etilendioxitiofeno)polication (o PEDOT) y poli(stirenosulfonato) polianion (o PSS). Es un polímero conductor de huecos que se emplea particularmente en las celdas para mejorar la colección de huecos en el ánodo. Generalmente se encuentra diluido en agua. Su estructura química se muestra en la **Figura 2.9**.

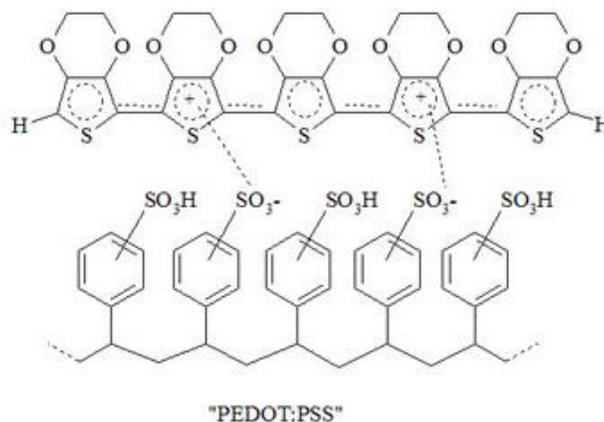


Fig. 2.9 Estructura química del PEDOT:PSS.

Cátodo

Como cátodo suele emplearse la aleación Field's Metal. Ésta es una aleación fusible que se convierte en líquida a los 62°C. Está formada de bismuto, indio y estaño, con la composición en peso: 32.5% Bi, 51% In, 16.5% Sn.

Otra aleación es el Wood's Metal la cual es una aleación de 50% de bismuto, 25% de plomo, 12.5% de estaño y 12.5 de cadmio en peso. Su punto de fusión es de 70°C.

También se emplean como cátodo en celdas solares orgánicas metales como la plata, oro y aluminio. Estos generalmente se depositan con técnica de evaporación.

2.1.5 Caracterización optoelectrónica de celdas solares

La caracterización optoelectrónica de una celda solar se realiza al medir la eficiencia de conversión (n) (**Ec.2.1**) bajo la condición de iluminación AM 1.5 (estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo cenit del Sol es de 48° y corresponde entre 800 W/m² y 1 000 W/m²). Los parámetros útiles para lo anterior son: el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el máximo voltaje de potencia (V_m), la máxima densidad de corriente de potencia (J_m) y el factor de llenado (FF) (**Ec.2.2**). En la **Figura 2.10** se describe gráficamente el factor de llenado.

$$n = FF \cdot \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

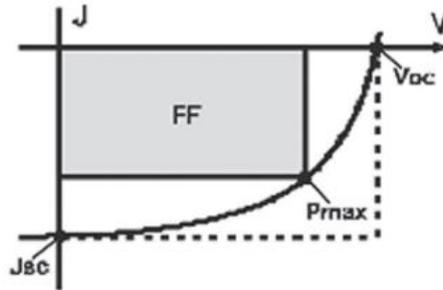


Fig. 2.10 Factor de llenado de una celda solar.

2.1.6 Aparatos y metodologías aplicadas para la fabricación de celdas solares poliméricas

La fabricación de celdas solares orgánicas se lleva a cabo mediante el depósito de películas delgadas de los materiales semiconductores que las componen. Los materiales orgánicos utilizados suelen ser polímeros o compuestos de bajo peso molecular, mientras que, como electrodos se emplean películas delgadas de metales u óxidos metálicos, tal como se ha descrito previamente. A continuación se describen las técnicas comúnmente empleadas para el depósito de estas películas, así como otras técnicas y equipos empleados para la fabricación y caracterización de celdas orgánicas.

Spin coating

El spin coating es un procedimiento utilizado para depositar películas delgadas de material polimérico el cual se encuentra en forma de disolución. Una pequeña cantidad de la disolución es aplicada sobre un sustrato que posteriormente rota a alta o baja velocidad con el propósito de esparcir la disolución mediante fuerza centrífuga. Las máquinas utilizadas para llevar a cabo spin coating se llaman spin coaters o simplemente spinners.

El espesor final de la película depositada y otras propiedades dependerán de la naturaleza de la disolución y a su vez del disolvente empleado (viscosidad, presión de vapor, tensión

superficial, etc.). De igual forma dependen de los parámetros elegidos para el proceso de spin, esto es, la velocidad rotacional, aceleración y tiempo de giro. En la **Figura 2.11** se ilustra el proceso de deposición de películas con esta técnica.

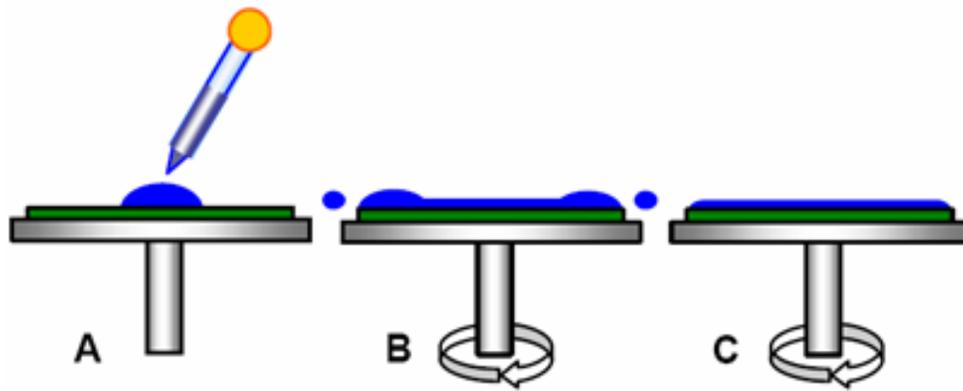


Fig. 2.11 Proceso de depósito de películas mediante spin coating.

Evaporación térmica en vacío

La técnica de deposición mediante evaporación térmica en vacío se emplea para depositar materiales orgánicos de bajo peso molecular así como películas delgadas de metales u óxidos metálicos. La técnica consiste en calentar el material hasta que sublime y entonces se deposita para formar una película delgada sobre la superficie del sustrato y sobre las paredes de la cámara de vacío. Usualmente se utilizan bajas presiones, aproximadamente 10^{-6} o 10^{-5} Torr, para evitar reacción entre el vapor y la atmósfera.

A estas bajas presiones, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del mismo orden que las dimensiones de la cámara de vacío, por lo que estas partículas viajan en líneas rectas desde la fuente de evaporación hacia el sustrato. En la **Figura 2.12** se presenta un esquema de una cámara de evaporación al vacío.

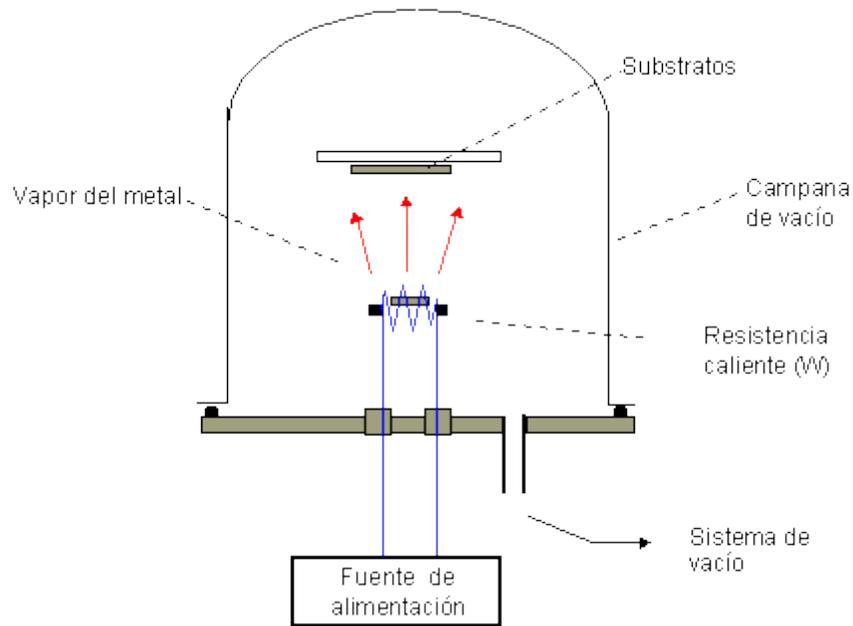


Fig. 2.12 Esquema de una cámara de evaporación al vacío.

Caja de guantes

Este aparato ha resultado ser de gran importancia en el proceso de fabricación de celdas solares poliméricas, debido a que permite realizar el proceso en una atmósfera aislada de oxígeno, evitando así que los polímeros, compuestos y metales se oxiden. De igual manera se puede utilizar para almacenar las celdas terminadas, evitando que entren en contacto directo con el oxígeno y alargando su tiempo.

Una caja de guantes es un contenedor sellado el cual está diseñado para permitir a una persona manipular objetos dentro de una atmósfera separada. Montados frente a la caja se encuentran unos guantes dispuestos de tal forma que el usuario pueda colocar sus manos dentro de ellos y realizar tareas sin romper o atravesar la contención. Una caja de guantes usualmente posee una contención transparente para permitir al usuario observar lo que está manipulando.

El gas dentro de una caja de guantes es bombeado a través de una serie de tratamientos con dispositivos que remueven solventes, agua y oxígeno del gas. En el laboratorio de materiales del GPOM se cuenta con dos cajas de guantes, las cuales se ilustran en la **Figura 2.13**.



Fig. 2.13 Cajas de guantes utilizadas en el laboratorio de materiales del GPOM.

Cuba de ultrasonido

La sonicación es el acto de aplicación de la (generalmente ondas ultrasonicas) para agitar las partículas de una muestra, con diversos fines científicos o industriales. Una corriente eléctrica transmite su energía a un sistema mecánico que la convertirá en vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido. Los ultrasonidos generan, a su vez, vibraciones en el material objetivo. En el laboratorio se utiliza la sonicación para remover partículas orgánicas o impurezas que puedan estar presentes en los sustratos utilizados para fabricar las celdas. Generalmente, los sustratos se colocan dentro de un vaso de precipitados con etanol. El vaso se coloca en la máquina de baño ultrasónico por un tiempo de entre 10 a 15 minutos, para asegurar que se remuevan partículas indeseadas sobre los sustratos. En la **Figura 2.14** se muestra la cuba de ultrasonido utilizada en el laboratorio de materiales del GPOM.



Fig. 2.14 Cuba de ultrasonido marca Cole-Parmer 8892 utilizada en el laboratorio de materiales.

Tratamiento con plasma

El tratamiento con plasma consiste en aplicar oxígeno ionizado sobre la superficie de un material. Este tratamiento tiene dos funciones: limpiar la superficie o activarla. Generalmente se utiliza para remover residuos orgánicos que se encuentren sobre la superficie de un sustrato metálico o de vidrio. La activación consiste en activar los átomos de la superficie para hacerla hidrofílica, es decir, que puedan ser depositados sobre ella algunos compuestos diluidos en agua. En la **Figura 2.15** se ilustran los efectos producidos por el tratamiento con plasma, y en la **Figura 2.16** se muestra el aparato de tratamiento con plasma utilizado en el laboratorio de materiales del GPOM.

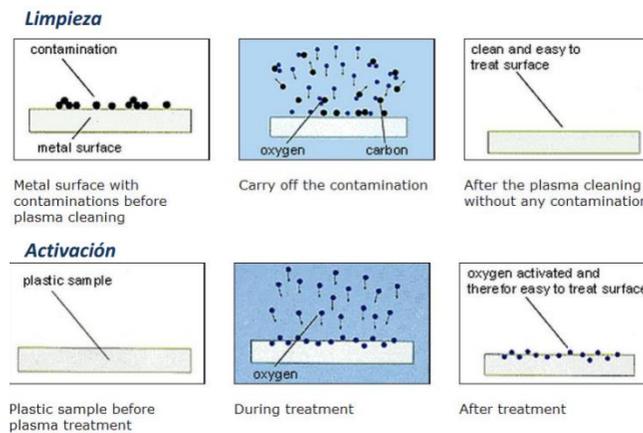


Fig. 2.15 Efectos producidos por el tratamiento de plasma.



Fig. 2.16 Aparato de tratamiento de plasma marca Diener utilizado en el laboratorio de materiales del GPOM.

Microscopio de fuerza atómica

El Microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés Atomic Force Microscope) es un instrumento mecano-óptico que se emplea para “escanear” una superficie mediante una punta llamada cantiléver. El cantiléver aplica una fuerza sobre la superficie de la muestra del orden de los nanonewtons. Al escanear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante el cantiléver que es una punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas. En la **Figura 2.17** se presenta un esquema de un AFM y en la **Figura 2.18** se observa el AFM utilizado para la visualización de muestras fabricadas en el GPOM.

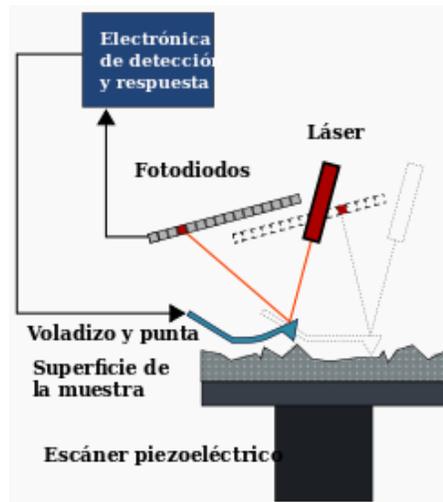


Fig. 2.17 Esquema de un AFM.



Fig. 2.18 AFM marca Nano Surf utilizado para observación de muestras en el GPOM.

2.1.7 Proceso de calibración de potencia de entrada para celdas solares orgánicas

La potencia incidente sobre celdas solares orgánicas para su caracterización debe ser de 100 mW/cm² (1 sol). Cuando se lleva a cabo la caracterización de una celda, debe calibrarse la fuente de excitación a esta potencia. Para ello se utiliza un medidor de potencia de la marca Newport, haciendo incidir la luz de una lámpara de halógeno sobre la superficie de una fotocelda calibrada y conectada a este equipo. En la **Figura 2.19** se

muestra la lámpara de halógeno utilizada para la caracterización de celdas, y en la **Figura 2.20** se observa el medidor de potencia utilizado.

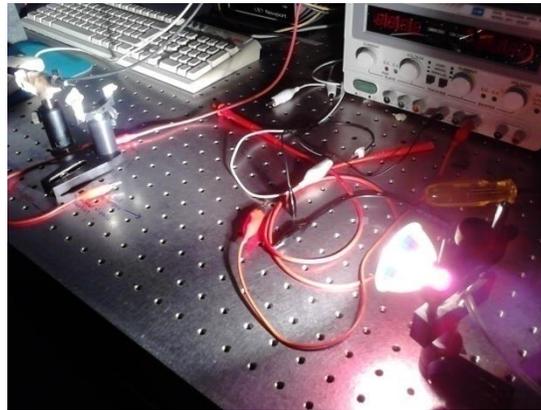


Fig. 2.19 Luz de lámpara de halógeno cuya potencia debe ser medida.

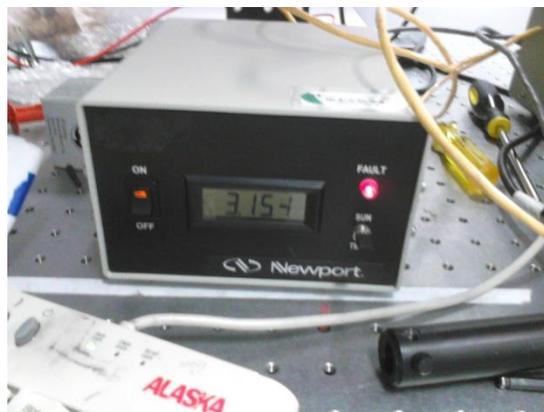


Fig. 2.20 Medidor de potencia Newport utilizado para calibrar la potencia.

2.1.8 Caracterización de celdas solares poliméricas

Para llevar a cabo la medición de las características I-V de las celdas se utilizan fuentes de voltaje y medición Keithley, modelos 2400 (**Figura 2.21**) y 2450 (**Figura 2.22**). Las puntas lógicas de estos equipos se conectan a las terminales correspondientes de la celda (polarización directa). Los equipos mandan datos de manera serial a una computadora con un software de Labview (**Figura 2.23**) que grafica el voltaje y la corriente generados por la celda al ser expuesta a la luz de la lámpara de halógeno. Las gráficas generadas son

guardadas para examinar el comportamiento de las celdas y calcular sus valores como fill factor (factor de llenado) y eficiencia. En la **Figura 2.24** se ejemplifica un proceso de medición.



Fig. 2.21 Equipo de medición Keithley 2400.



Fig. 2.22 Equipo de medición Keithley 2450.

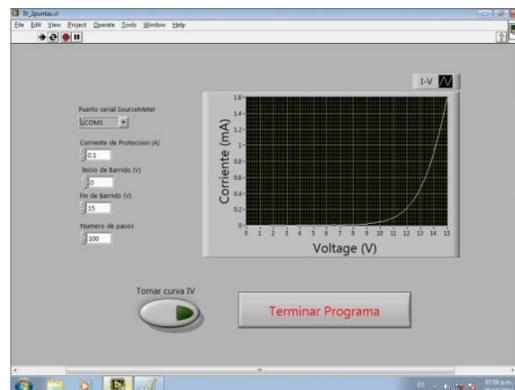


Fig. 2.23 Software de Labview utilizado para obtener las gráficas I-V de las celdas.

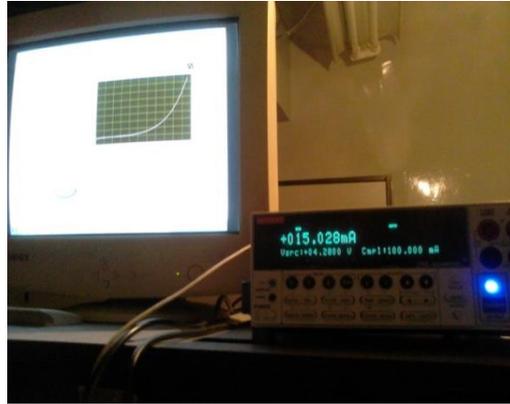


Fig. 2.24 Proceso de medición con equipo Keithley 2400 y software.

CAPÍTULO III DESARROLLO

3.1 Desarrollo experimental

3.1.1 Preparación de un OLED con el polímero MEH-PPV

Se fabricaron en primera instancia diodos emisores de luz orgánicos, estos poseen una capa emisora de luz en la parte central de su estructura, como se muestra en la **Figura 3.1**. Ésta se encuentra formada por el polímero MEH-PPV disuelto en Clorobenceno.

La preparación de la disolución para esta capa emisiva se realizó disolviendo 10mg de MEH-PPV en 1ml de clorobenceno en un vial de vidrio. Ésta se dejó en agitación sobre una parrilla a 85°C durante 12 horas. La disolución se muestra en la **Figura 3.2**.

Para comprobar que la disolución es emisiva se procedió a depositar unas gotas en un sustrato de vidrio y a exponerlo a luz UV, con el propósito de observar el fenómeno de fluorescencia, el resultado de esta prueba se observa en la **Figura 3.3**.

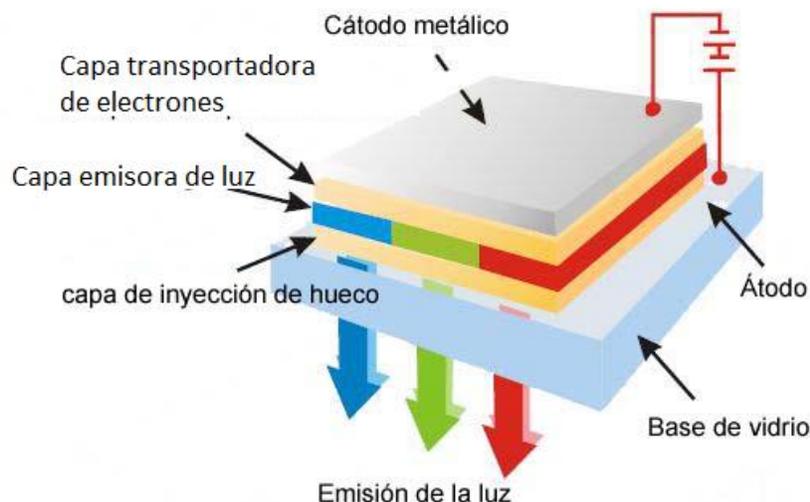


Fig. 3.1 Estructura de un OLED.



Fig. 3.2 Disolución de MEH-PPV con clorobenceno.

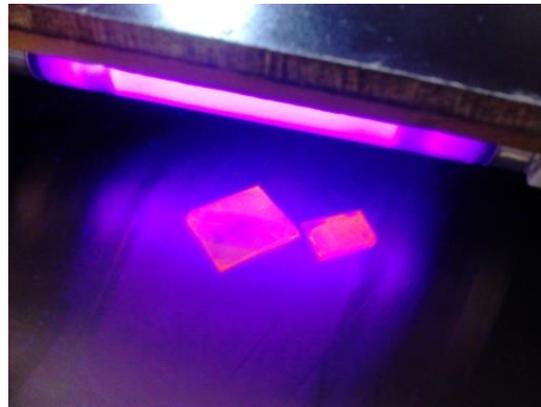


Fig. 3.3 Observación del fenómeno de fluorescencia generado por la disolución depositada sobre los sustratos.

3.1.2 Proceso de fabricación de OLEDs

Siguiendo la estructura de la **Figura 3.1** se utilizaron como sustratos bases de vidrio con ITO (Óxido de Indio-Estaño) como ánodo. Estos sustratos fueron cortados con medidas de 1.5x1.5 cm de lado aproximadamente, y limpiados con etanol en un aparato de baño sónico.

Como capa de inyección de huecos se utilizó el polímero PEDOT:PSS, el cual fue depositado sobre los sustratos utilizando un spinner configurado a una velocidad de 4000

revoluciones por minuto, con esto se tiene un espesor de aproximadamente 50 nm. Para secar la película depositada, se colocaron los sustratos dentro de una mufla a 85°C por 15 minutos.

Para la capa emisora de luz se depositó la disolución de MEH-PPV en clorobenceno previamente preparada. Para ello se utilizó el spinner configurado a 1000 revoluciones por minuto, y también se dejó secar dentro de la mufla por 15 minutos, es espesor es de aproximadamente 100 nm.

El polímero utilizado como capa transportadora de electrones fue el PFN, el cual se depositó también con el spinner a 5000 revoluciones por minuto, el espesor de esta película es de aproximadamente 10 nm. Se dejó dentro de la mufla a 85°C por 15 minutos como en las demás capas depositadas.

Por último, se depositó el cátodo metálico. Para ello se utilizó la aleación Field's Metal. Una vez terminados los OLEDs se probaron utilizando una fuente de voltaje regulable. El resultado obtenido se muestra en el Capítulo V. En la **Figura 3.4** se muestran dos sustratos con la capa emisora depositada. En la **Figura 3.5** se observa el proceso de deposición del cátodo sobre los sustratos y en la **Figura 3.6** se observan las pruebas realizadas en los OLEDs fabricados.

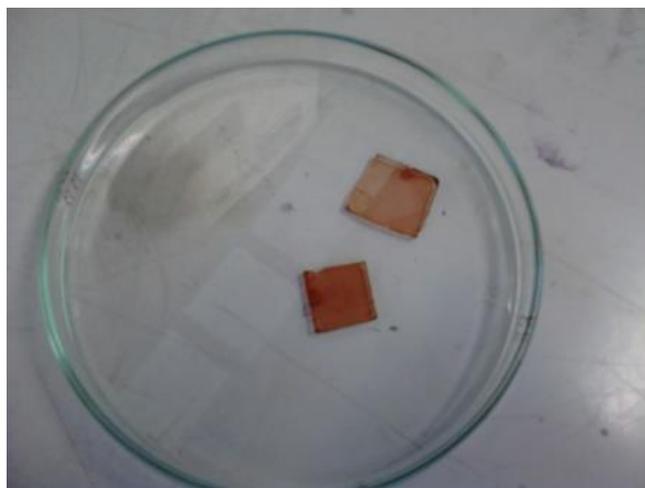


Fig. 3.4 Sustratos de vidrio con capa emisora depositada.

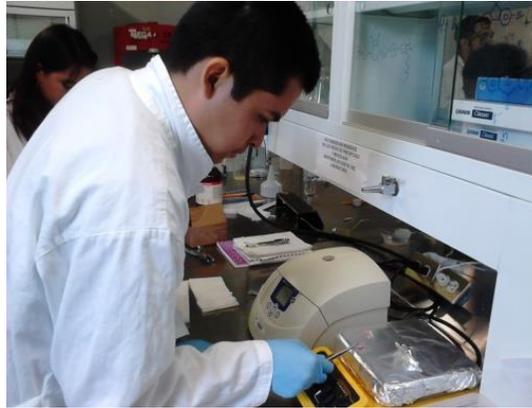


Fig. 3.5 Depósito de Field's Metal sobre los sustratos.

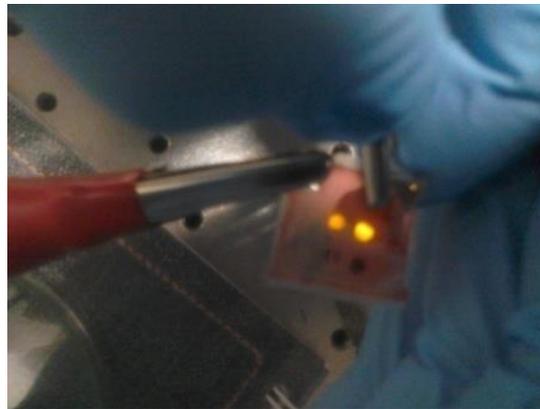


Fig. 3.6 OLEDs finalizados y probados.

3.1.3 Construcción de celdas solares poliméricas en configuración directa

Para la construcción de las celdas solares en configuración directa se utiliza la estructura de la **Figura 3.7**.

Primeramente los sustratos de vidrio con ITO son cortados a 1.5 cm por lado y limpiados en baño sónico con etanol durante 15 minutos. Los sustratos deben ser colocados en una caja Petri para ser secados dentro de la mufla a 85°C durante 15 minutos aproximadamente.

El siguiente paso consiste en depositar la película de PEDOT:PSS (capa transportadora de huecos) haciendo uso de un spinner. El PEDOT:PSS es colocado sobre el sustrato con ayuda de una punta de micropipeta y depositado a 4000 revoluciones por minuto. Una vez depositado, se debe meter de nuevo el sustrato a la mufla por 15 minutos, para que la capa de PEDOT:PSS se seque adecuadamente.

La siguiente capa que se debe depositar es la capa activa, la cual fue previamente preparada con MEH-PPV, PC71 y clorobenceno. Esta se deposita a 1000 revoluciones por minuto en el spinner, y de igual forma se deja secar en la mufla por 15 minutos, el espesor de esta película es aproximadamente 80-100 nm.

La última capa que se deposita en el spinner es la del polímero PFN (capa transportadora de electrones). Esta se deposita a 5000 revoluciones por minuto, ya que debe ser la capa más delgada de la celda. Al igual que las capas anteriores, se deja secar en la mufla por 15 minutos. La estructura química del PFN se ilustra en la **Figura 3.8**.

Una vez que los sustratos se retiran de la mufla se les coloca encima una mascarilla de Magic Tape (cinta mágica). Esta mascarilla delimita el área activa y que es de aproximadamente 0.03 cm², los cuales serán el área activa de las celdas. Por último, se deposita el metal que servirá como cátodo. Para ello se utilizó Field's Metal. Éste es calentado a 100°C con ayuda de una parrilla, y cuando se encuentra fundido se coloca sobre el área activa de las celdas. Estas se dejan a temperatura ambiente hasta que el Field's Metal.

Posteriormente se remueve un trozo de cinta mágica de la celda, dejando al descubierto nuevamente la capa de ITO que se encuentra como ánodo en el sustrato. Una vez realizado todo este proceso, la celda es caracterizada con un equipo de medición marca Keithley modelo 2400, conectando las terminales con el ITO del sustrato (ánodo) y el Field's Metal (cátodo). En la **Figura 3.9** se aprecia el spinner utilizado para la deposición de disoluciones. La **Figura 3.10** muestra la mufla utilizada para el secado de las películas depositadas, y en la **Figura 3.11** se observa el aspecto de las celdas solares terminadas.

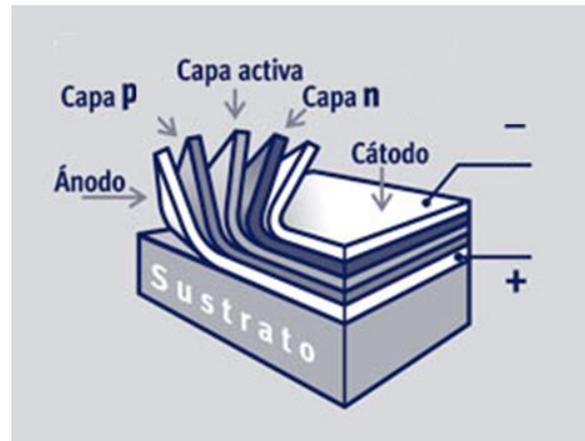


Fig. 3.7 Estructura de una celda solar orgánica en configuración directa.

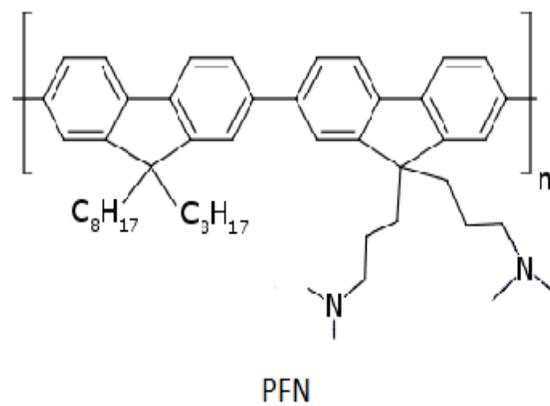


Fig. 3.8 Estructura química del polímero PFN.



Fig. 3.9 Spinner utilizado para el depósito de disoluciones.



Fig. 3.10 Mufla utilizada para el secado de las películas depositadas.



Fig. 3.11 Celdas solares terminadas.

3.1.4 Construcción de celdas solares poliméricas en configuración invertida

Para llevar a cabo la construcción de estas celdas, se utilizó la estructura de la **Figura 3.12**; además, se utilizaron diferentes polímeros como capa transportadora de electrones, capa transportadora de huecos y metales como ánodos.

El propósito de utilizar diferentes polímeros y metales, es encontrar los materiales adecuados para lograr una buena eficiencia de la celda solar.

El proceso para preparar el sustrato es similar al descrito previamente, posteriormente se procede a colocar la capa transportadora de electrones utilizando el spinner. Para estas celdas se probaron dos compuestos: óxido de titanio disuelto con metanol (1:700) y PEIE.

La disolución de óxido de titanio se depositaba a 5000 revoluciones por minuto; mientras que la capa de PEIE se hacía a 6000 revoluciones por minuto. En ambos casos, los sustratos eran secados en la mufla durante 15 minutos una vez que se les aplicó la capa transportadora de electrones. El espesor de estas películas es de 10 nm y apenas 1.5 nm para cada material respectivamente.

El polímero utilizado como capa activa fue el MEH-PPV con PC71, y de la misma manera que con las celdas directas, se depositaba a 1000 revoluciones por minuto. La celda se sometía a otros 15 minutos de secado en la mufla.

Como capa transportadora de huecos se probaron 2 compuestos: PEDOT diluido con isopropanol en relación 1 a 2 y óxido de molibdeno.

Para el depósito de PEDOT con isopropanol se utilizó el spinner a 4000 revoluciones por minuto; mientras que para las celdas que utilizaban óxido de molibdeno como capa transportadora de electrones se utilizaba una evaporadora dentro de una caja de guantes.

Se probó con diferentes grosores de óxido de molibdeno evaporado, siendo los mejores los de 6nm, 3nm y 4nm.

Los metales utilizados como ánodos fueron Field's Metal (**Figura 3.13**) y Plata (**Figura 3.14**). El Field's Metal fue depositado con el mismo procedimiento que con celdas directas; mientras que la plata fue evaporada con un grosor de 100nm.

Una vez terminadas las celdas se probaban con el equipo de medición Keithley y los resultados eran graficados. Los resultados se observan en el Capítulo V.

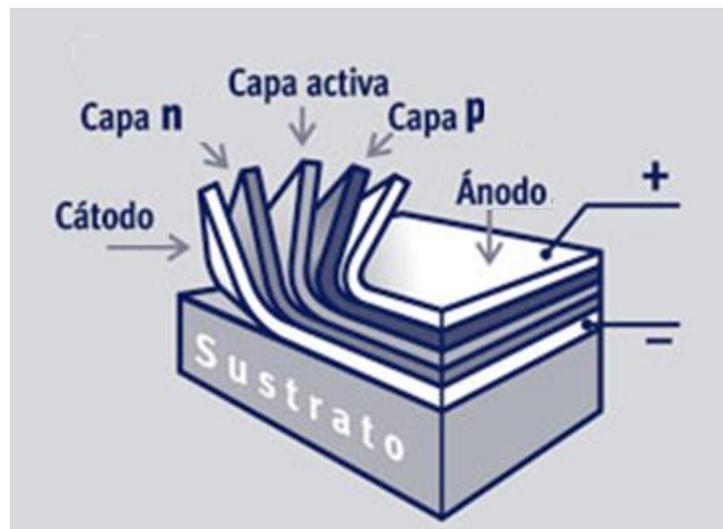


Fig. 3.12 Estructura de una celda solar orgánica en configuración invertida.

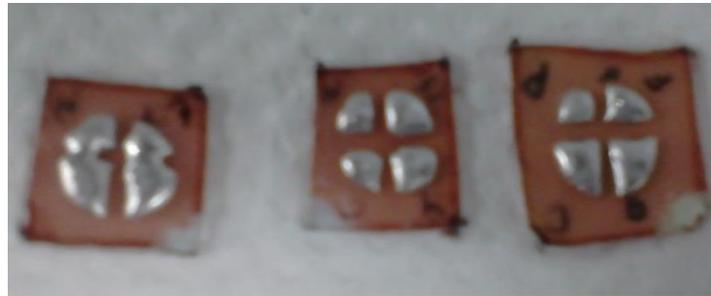


Fig. 3.13 Celdas solares con Field's Metal utilizado como ánodo.

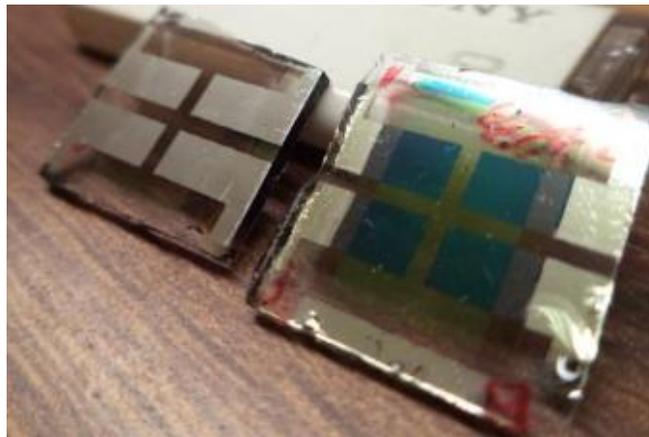


Fig. 3.14 Celdas solares con plata empleada como ánodo.

3.1.5 Observación del efecto del tratamiento de plasma sobre la superficie de capa activa

Uno de los principales problemas que se presentan en la fabricación de celdas en configuración invertida es la deposición del PEDOT:PSS sobre la capa activa de la celda. Esto se debe a que el PEDOT:PSS se encuentra diluido en agua y la capa activa tiene naturaleza hidrofóbica. Esto provoca que la película de PEDOT:PSS no pueda ser depositada por spin coating. Para intentar resolver este problema, la capa activa es sometida a tratamiento de plasma. Esto provoca que la capa activa sea ahora hidrofílica, permitiendo el depósito de PEDOT:PSS sobre ella. Sin embargo, el tratamiento de plasma de oxígeno provoca que la capa activa se oxide, degradándola y afectando las características de voltaje y corriente de la celda. Para observar cómo afecta físicamente el

tratamiento de plasma a la capa activa, se procedió a realizar un análisis con el microscopio de fuerza atómica. Las imágenes obtenidas se encuentran en el Capítulo IV.

3.1.6 Depósito de PEDOT:PSS sobre capa activa

En el depósito de la capa de PEDOT sobre la capa activa en celdas invertidas es difícil obtener un depósito homogéneo ya que el PEDOT es disuelto en agua, mientras que la capa activa es hidrofóbica. Para obtener una película homogénea se realizaron diferentes experimentos, entre ellos la mezcla PEDOT con etanol, además de dar un tratamiento de plasma de oxígeno en tiempos muy cortos a la capa activa.

Para observar el efecto del tratamiento de plasma sobre la capa activa se realizó un escaneo por AFM de la superficie de la capa activa sometida a tratamiento de plasma con PEDOT:PSS depositado sobre ella. Las imágenes obtenidas se ilustran en el siguiente capítulo.

3.1.7 Fabricación de celdas en configuración directa con PEDOT PH1000

Además del PEDOT empleado como capa transportadora de huecos, se probó una versión diferente de este polímero y que se ha reportado presenta una mayor conductividad, por lo que se realizaron algunos experimentos con este polímero. El primer experimento que se realizó fue depositar PEDOT:PSS de Clevios sobre una capa delgada de PEDOT PH1000, obteniendo una eficiencia de 1.26%. La segunda prueba fue realizar una mezcla entre PEDOT:PSS Clevios y PEDOT PH1000, en relación de 1 a 1, donde se obtuvo una eficiencia de 1.68%. En el tercer experimento se utilizó sólo el PEDOT PH1000 como capa transportadora de huecos, obteniendo la menor eficiencia de los experimentos (0.93%). El experimento 4 fue similar al primero, cambiando el PEDOT:PSS de Clevios por el PEDOT:PSS de Aldrich. Con esta celda se obtuvo el mejor Fill Factor, pero la eficiencia fue de 1.04%. Las celdas fabricadas se muestran en la **Figura 3.15** y los resultados de estos 4 experimentos se muestran en el siguiente capítulo.

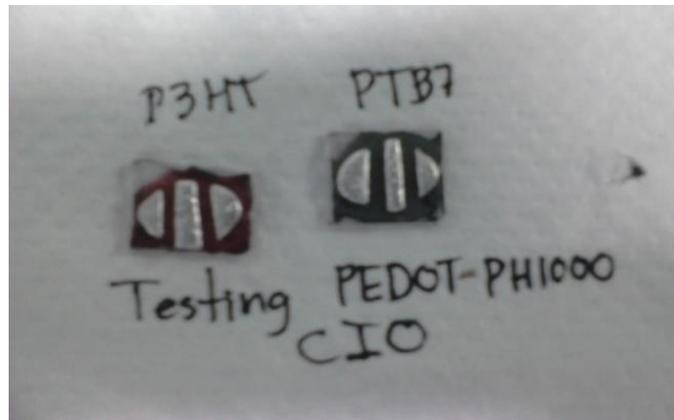


Fig. 3.15 Diseño de las celdas fabricadas con PEDOT PH1000 en diferentes configuraciones.

3.1.8 Fabricación de celdas con PTB7 como polímero semiconductor para capa activa

Para estas celdas se procedió a limpiar sustratos de vidrio con ITO, el cual serviría como cátodo de las celdas. Se depositó mediante spin coating el polímero PEIE sobre el ITO a 6000 rpm y se dejó secar en una mufla a 85°C por 10 minutos. Terminado este lapso de tiempo, se depositó el óxido de titanio (capa transportadora de electrones) a 4000 rpm, dando a esta capa un tiempo de 15 minutos dentro de una mufla a 85°C. Para la capa activa se preparó una disolución del polímero PTB7 con el Fullerenos PC71 en relación 1 a 3 y ambos disueltos en 500 microlitros de clorobenceno. Esta disolución se dejó calentar en una parrilla a 40°C y se dejó en agitación por 12 horas. La disolución se depositó sobre los sustratos a 2000 rpm, dando el mismo tiempo y temperatura de secado que para las películas anteriores. Para la capa transportadora de huecos se evaporaron 6nm de óxido de molibdeno, y como ánodo se evaporaron 70nm de plata. Se procedió a caracterizar las celdas con el procedimiento detallado en el Capítulo 3. Los resultados obtenidos se muestran en el capítulo siguiente.

3.2 Implementación

La metodología que se implementó durante el desarrollo experimental descrito en la sección 3.1 fue la que se ilustra en el diagrama de la **Figura 3.16**.

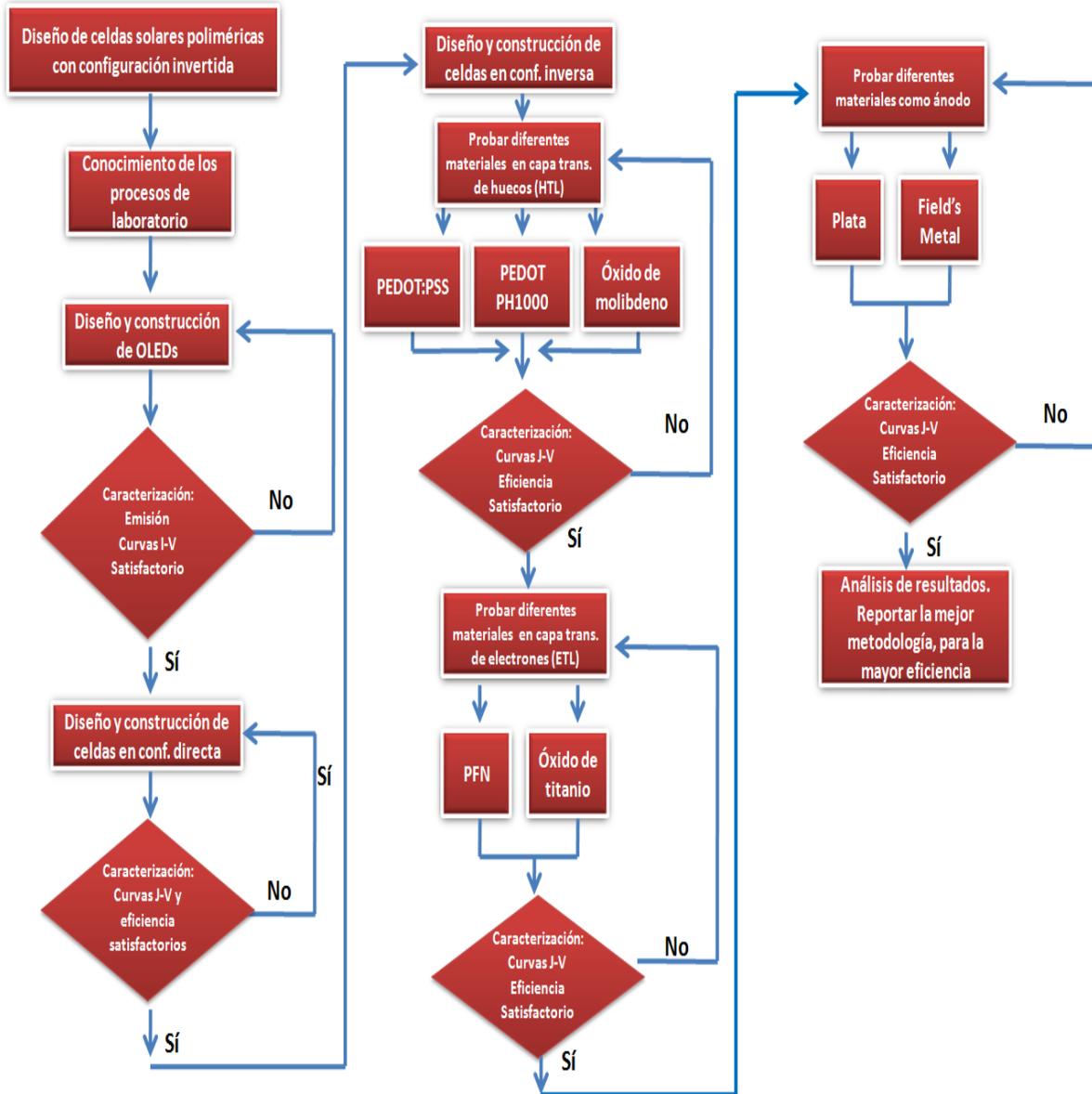


Fig. 3.16 Metodología implementada para la fabricación de celdas solares orgánicas en configuración invertida.



En este diagrama se ilustra la metodología desde el proceso de fabricación de OLEDs y celdas en configuración directa. Las pruebas realizadas durante el proceso de fabricación de celdas en configuración invertida fueron las caracterizaciones de las curvas J-V. Se realizaron pruebas con las diferentes capas que conforman en la celda utilizando diferentes compuestos y materiales. Una vez que se obtuvieron celdas con buena eficiencia y comportamiento adecuados, se procedió a realizar el reporte de la metodología y componentes utilizados.

CAPÍTULO IV RESULTADOS

4.1 Gráficas obtenidas

4.1.1 Curvas obtenidas de celdas solares orgánicas en configuración directa

En las gráficas de las **Figuras 5.1 - 5.3** se muestran las curvas J-V obtenidas de celdas fabricadas en 3 sustratos diferentes utilizando los mismos compuestos para el ánodo, capa transportadora de huecos, capa emisiva, capa transportadora de electrones y cátodo metálico. Previamente se ha descrito la fabricación de los dispositivos; sin embargo, en cada paso del procedimiento pueden existir diferentes variables que afecten la calidad de las películas y por ende el funcionamiento de la celda. Cualquier defecto o mala limpieza en el sustrato, inhomogeneidad en la película o mal contacto del electrodo metálico afectan principalmente la corriente que entrega la celda y en ciertos casos al voltaje. La gráfica 3 corresponde a la celda de mayor eficiencia obtenida con el polímero MEH-PPV. Todas las gráficas mostradas en este capítulo se obtuvieron mediante el procedimiento de caracterización de celdas solares descrito en la sección 2.1.8, utilizando los instrumentos de medición Keithley 2400 y 2450. Para visualizar las gráficas se utiliza el software Origin Pro 8.

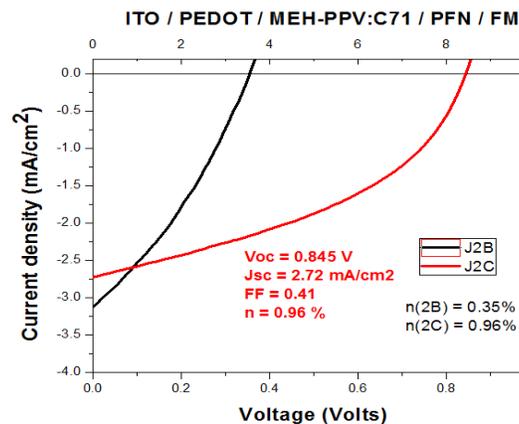


Fig. 5.1 Curvas de las celdas fabricadas en el sustrato 1. Se obtuvo un voltaje de 845 mV, densidad de corriente de 2.72 mA/cm² y eficiencia de 0.96%.

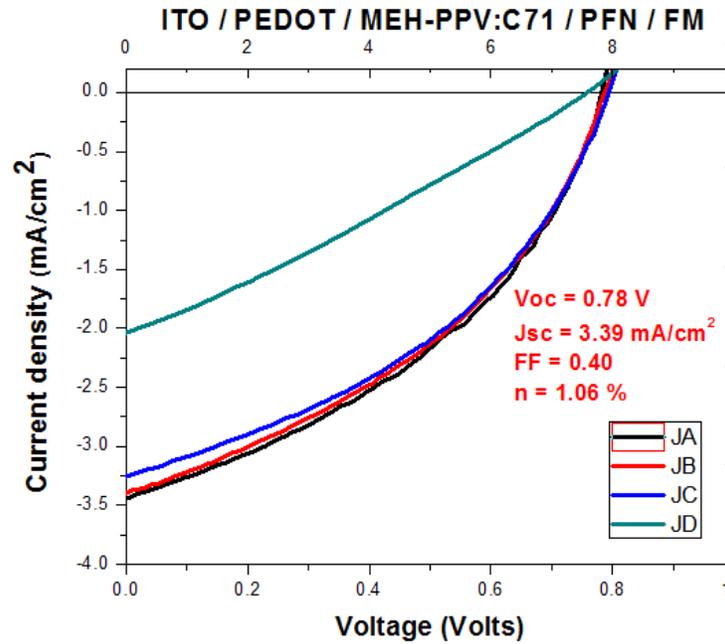


Fig. 5.2 Curvas de las celdas fabricadas en el sustrato 2. Se obtuvo un voltaje de 780 mV, densidad de corriente de 3.39 mA/cm² y eficiencia de 1.06%.

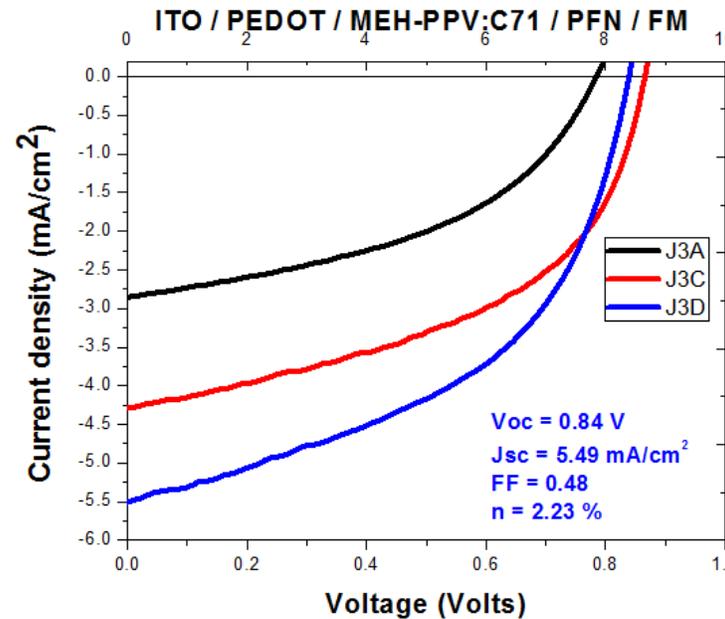


Fig. 5.3 Curvas de las celdas fabricadas en el sustrato 3. Se obtuvo un voltaje de 840 mV, densidad de corriente de 5.49 mA/cm² y eficiencia de 2.23%.

4.1.2 Curvas obtenidas de celdas solares orgánicas en configuración inversa

En las gráficas de las Figuras 5.4 y 5.5 se muestran las mejores curvas J-V obtenidas en las celdas con configuración invertida. Se puede observar que las celdas con mejores eficiencias fueron las que se fabricaron con Óxido de Titanio como capa transportadora de electrones y Óxido de Molibdeno con grosor de 6nm (Figura 5.5).

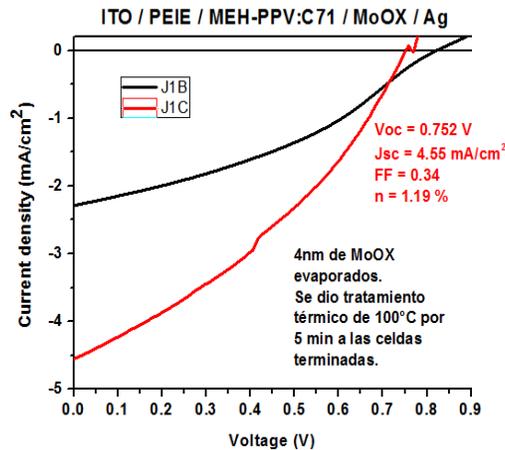


Fig. 5.4 Curvas de celdas fabricadas con ITO/PEIE como ánodo y sin capa transportadora de electrones. Se obtuvo un voltaje de 752 mV, densidad de corriente de $4.55 \text{ mA}/\text{cm}^2$ y eficiencia de 1.19%.

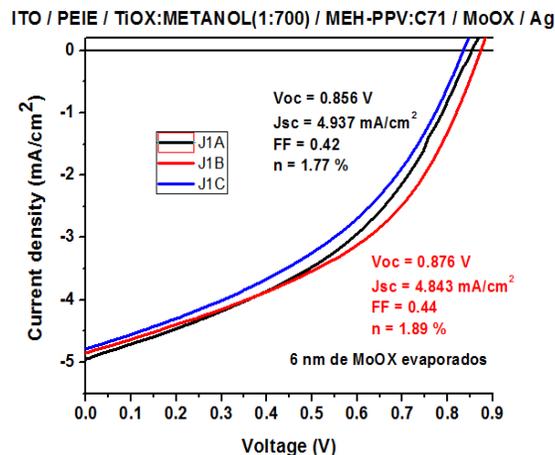


Fig. 5.5 Curvas de las celdas fabricadas con óxido de titanio como capa transportadora de electrones y capa de óxido de molibdeno de 6nm de espesor. Se obtuvo un voltaje de 876 mV, densidad de corriente de $4.84 \text{ mA}/\text{cm}^2$ y eficiencia de 1.89%.

4.1.3 Imágenes de capa activa sometida a tratamiento de plasma obtenidas por AFM

Cómo se mencionó previamente, para lograr una adhesión de la película de PEDOT:PSS sobre la capa activa, ésta se somete a un tratamiento de plasma. Para conocer el efecto de este tratamiento sobre la película de polímero se analizaron dichas películas por microscopía de fuerza atómica. Las pruebas se realizaron con una capa activa de P3HT:C71 (1:0.8). En la **Figura 5.6** se observa la capa antes de ser sometida al tratamiento y realizando el escaneo en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}$. La rugosidad promedio obtenida por AFM de esta capa fue de 2.02 nm. Para la **Figura 5.7** se sometió la capa a tratamiento de plasma de corta duración (1 segundo aproximadamente) con potencia de 99 Watts. Se observa que la rugosidad promedio del área escaneada incrementa ligeramente a 2.38 nm.

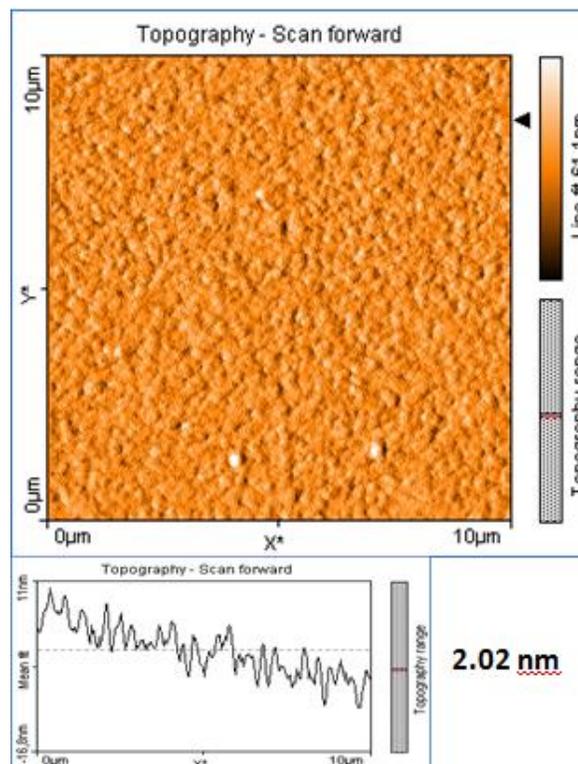


Fig. 5.6 Imagen obtenida de capa activa antes del tratamiento. La rugosidad promedio obtenida por AFM de esta capa fue de 2.02 nm.

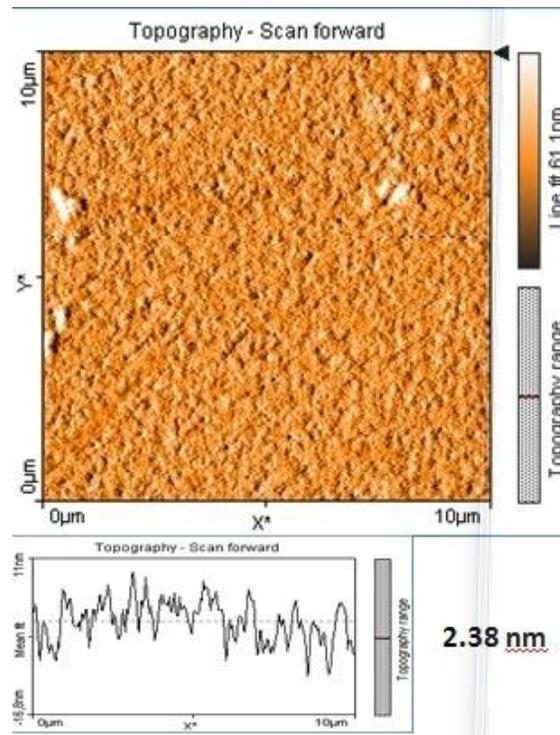


Fig. 5.7 Imagen obtenida de capa activa después del tratamiento. Se observa que la rugosidad promedio del área escaneada incrementa ligeramente a 2.38 nm.

4.1.4 Imágenes del efecto producido por el PEDOT:PSS sobre capa activa

En la **Figura 5.8** se obtuvo la morfología de la capa activa con PEDOT:PSS depositado sobre ella y en la **Figura 5.9** se presenta la imagen 3D. Se puede observar con claridad cómo la capa de PEDOT:PSS produce erosiones sobre la capa activa que fue previamente expuesta a tratamiento de plasma. Es importante enfatizar que cuando las celdas eran fabricadas con esta metodología, estas entraban en corto circuito. Una explicación es que la plata evaporada se introducía hasta el cátodo de la celda (ITO), conectándose así ambas terminales y generando un corto circuito. La **Figura 5.10** muestra la topología de la activa obtenida mediante microscopía de fuerza atómica.

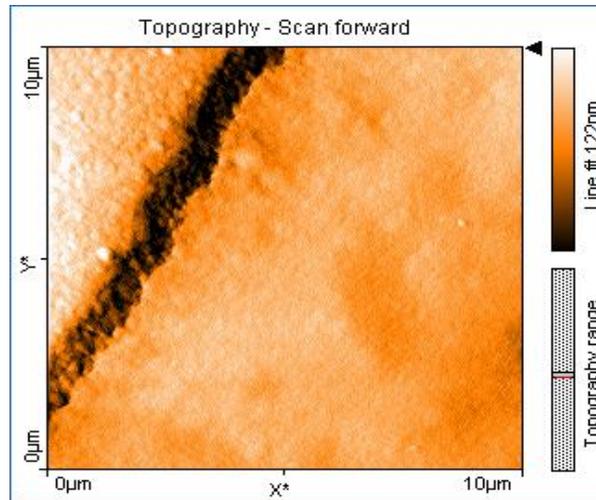


Fig. 5.8 Morfología de la activa con PEDOT:PSS depositado sobre ella.

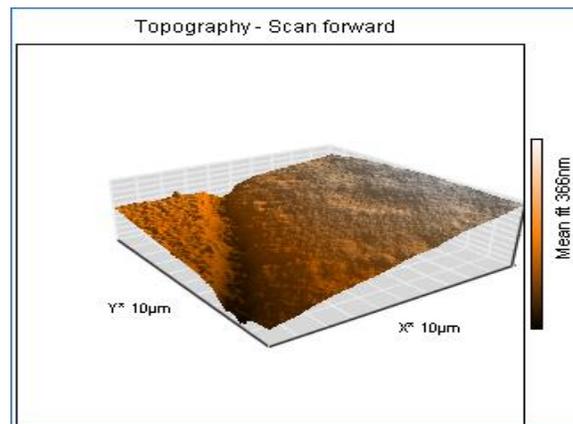


Fig. 5.9 Imagen 3D de la capa activa analizada.

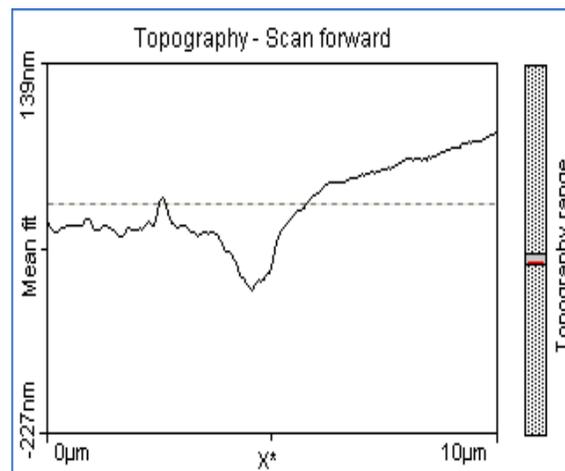


Fig. 5.10 Topología de la capa activa obtenida con AFM:

4.1.5 Curvas obtenidas de experimentos realizados con PEDOT PH1000

Las gráficas de las **Figuras 5.11 - 5.14** ilustran los resultados de los 4 experimentos realizados con PH1000 en diferentes configuraciones. El mejor resultado de eficiencia fue el obtenido en la gráfica de la **Figura 5.12**, en la cual se observan celdas fabricadas con la mezcla entre el PEDOT PH1000 y el PEDOT:PSS de Clevios en relación 1 a 1. Estas celdas obtuvieron un voltaje de 597 mV, densidad de corriente de 5.42 mA/cm² y eficiencia de 1.68%.

Por otra parte, en la **Figura 5.14** se ilustra una celda (Ja) con la cual se obtuvo el mayor factor de llenado (0.66). Este resultado sólo había sido reportado una vez dentro del GPOM. Esta celda fue fabricada con PEDOT PH1000 y encima de ella se depositó PEDOT:PSS de Aldrich.

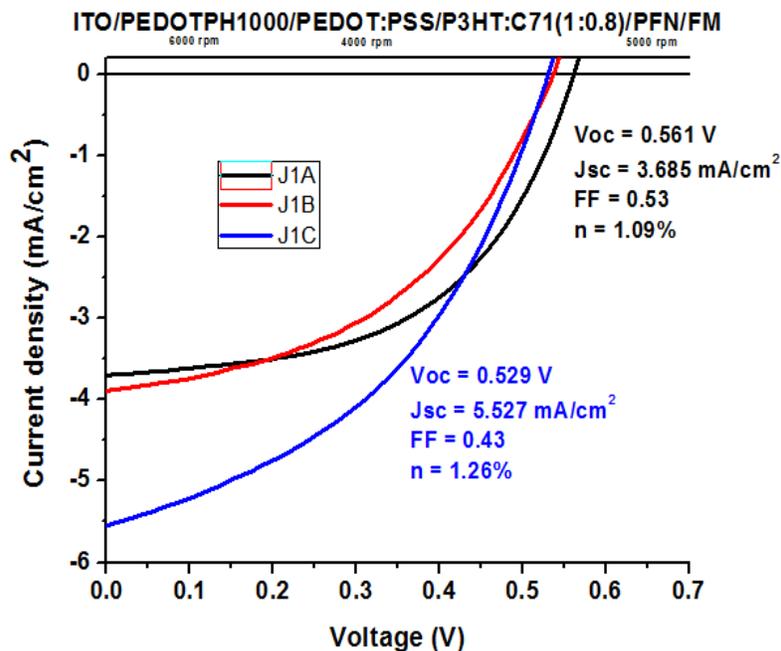


Fig. 5.11 Curvas obtenidas de celdas fabricadas con PEDOT:PSS Clevios depositado sobre PEDOT PH1000. Se obtuvo un voltaje de 529 mV, densidad de corriente de 5.52 mA/cm² y eficiencia de 1.26%.

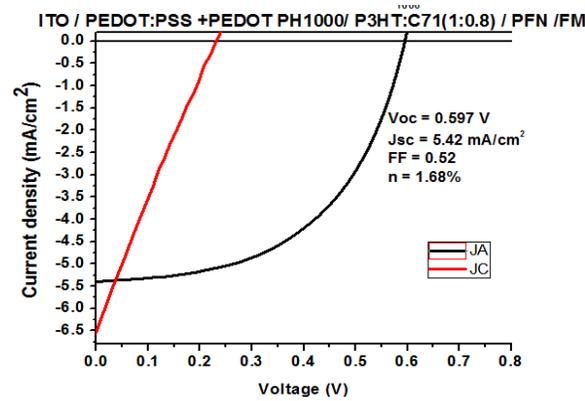


Fig. 5.12 Curvas obtenidas de celdas fabricadas con la mezcla de PEDOT:PSS y PEDOT PH1000. Se obtuvo un voltaje de 597 mV, densidad de corriente de 5.42 mA/cm^2 y eficiencia de 1.68%.

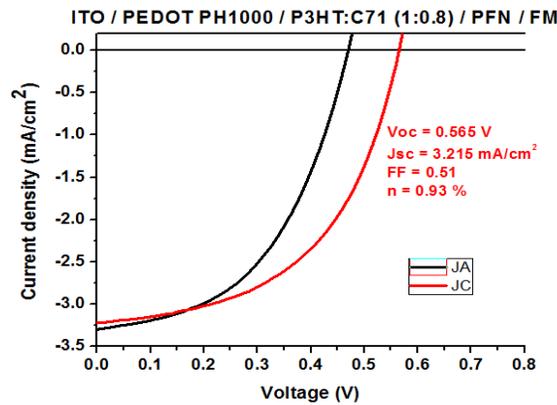


Fig. 5.13 Curvas obtenidas de celdas fabricadas con PEDOT PH1000 como capa transportadora de huecos. Se obtuvo un voltaje de 565 mV, densidad de corriente de 3.21 mA/cm^2 y eficiencia de 0.93%.

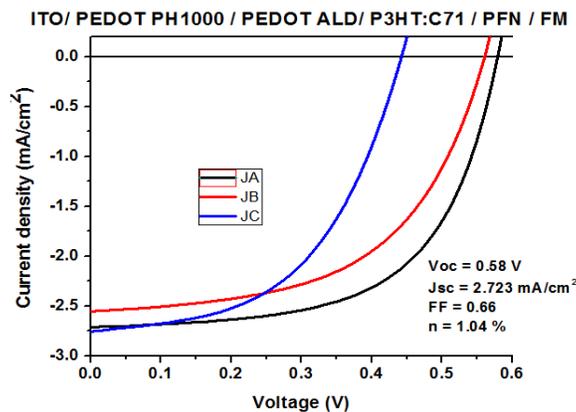


Fig. 5.14 Curvas obtenidas de celdas fabricadas con PEDOT:PSS Aldrich depositado sobre PEDOT PH1000. Se obtuvo un voltaje de 580 mV, densidad de corriente de 2.72 mA/cm^2 y eficiencia de 1.04%.

4.1.6 Curvas obtenidas de celdas fabricadas con PTB7

En la gráfica de la **Figura 5.15** se ilustran los resultados obtenidos con el polímero PTB7 usado como capa activa en las celdas. El mejor resultado obtenido fue la celda 2A, en la cual se obtuvo un voltaje de 745 mV, densidad de corriente de 5.51 mA/cm² y eficiencia de 1.41%.

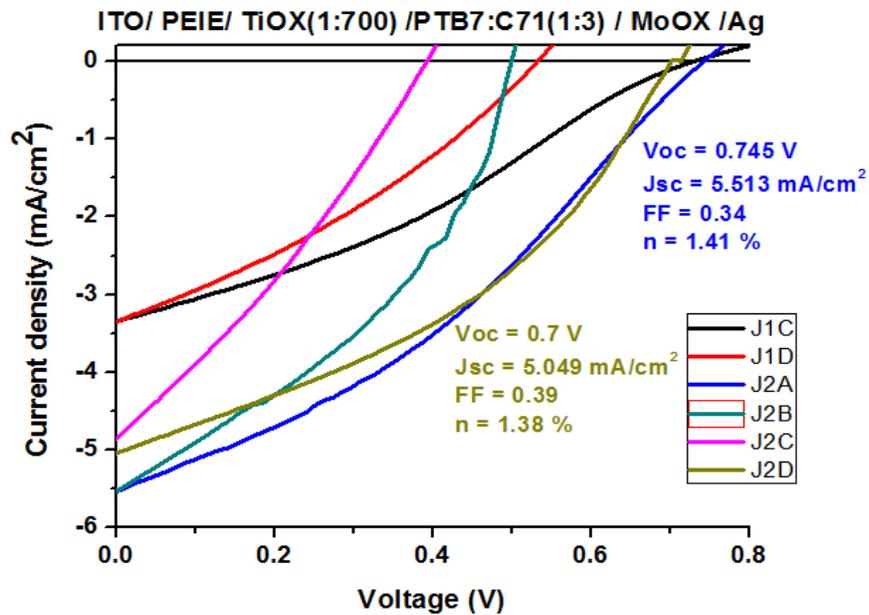


Fig. 5.15 Curvas obtenidas de celdas fabricadas con PTB7 como polímero para la capa activa de las celdas. El mejor resultado obtenido fue la celda 2A, en la cual se obtuvo un voltaje de 745 mV, densidad de corriente de 5.51 mA/cm² y eficiencia de 1.41%.

Conclusiones y recomendaciones

El desarrollo de investigación ayudó significativamente a resolver la problemática planteada, de no contar con una buena metodología para fabricar celdas solares poliméricas en configuración invertida. Gracias a esto, se pudo comprobar que polímeros, disoluciones y compuestos permiten realizar una estructura de celda que trabaje adecuadamente. A pesar de que no se obtuvieron las eficiencias de conversión de potencia de las celdas (mayor al 3%) el análisis realizado durante los diferentes experimentos con capas transportadoras de huecos, capas transportadoras de electrones y metales para los ánodos de las celdas ha abierto nuevas posibilidades para continuar con el desarrollo de este proyecto. Con ello se obtuvieron también las siguientes conclusiones:

- Fabricar una celda solar orgánica en configuración directa resulta ser más sencillo que una en configuración invertida. Esto se debe a que es difícil encontrar buenos materiales que sirvan como capa transportadora de electrones y huecos, así como buenos conductores que sirvan como ánodos para el caso de las invertidas.
- El buen funcionamiento de los OLED's y celdas solares depende de una buena deposición de las capas en los dispositivos fabricados, debido a que éstas deben ser muy homogéneas y sin huecos.
- El MEH-PPV disuelto en clorobenceno forma una disolución emisora de luz, la cual, al utilizarse en OLED's produce un efecto electroluminiscente.
- El MEH-PPV con PC71 disueltos en clorobenceno forman una capa activa, que permiten que se genere un efecto fotovoltaico en las celdas solares fabricadas.
- La Plata es mejor material como ánodo en celdas solares orgánicas invertidas que el Field's Metal, debido a que es mucho mejor conductor.
- El Óxido de Titanio resulta ser mejor capa transportadora de electrones que el PEIE en celdas solares orgánicas invertidas.

Competencias desarrolladas y/o aplicadas

- Aprendizaje de técnicas para realizar disoluciones con polímeros semiconductores.
- Desarrollo de destrezas en el manejo de materiales y equipo de laboratorio (máquina de baño sónico, spinner, uso de compuestos, trabajo en caja de guantes y uso del Microscopio de Fuerza Atómica).
- Diseño y construcción de dispositivos electrónicos orgánicos (OLED's y Celdas Solares).
- Evaporación de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos.
- Caracterización y mediciones con dispositivos electrónicos orgánicos.
- Adquisición de conocimientos en química y propiedades de los materiales.
- Calibración de equipos de medición y caracterización.

REFERENCIAS

1. **Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable.** Barbosa-García Oracio, Acta Universitaria vol. 22 núm. 5 julio-agosto 2012, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México.
2. http://www.cio.mx/invest_13/gpom/sobregpom.html
3. **Synthesis and Characterization of P3HT:PCBM Organic Solar Cells.** Jenna deBoisblanc, Senior Thesis, May 4, 2010.
4. **Electrical and Optical Response Properties of MEH-PPV Semiconductor Polymer Schottky Diodes.** Fred Semendy, et. al., Army Research Laboratory 5591, 2011.
5. **Low-Temperature, Solution-Processed MoOx for Efficient and Stable Organic Solar Cells.** Kirill Zilberberg, et. al. , ACS Applied Materials & Interfaces, 2012.
6. **Characteristics of MEH-PPV thin films on ITO electrode for organic light emitting diodes.** V. Sivaji Reddy, et. al., Department of Physics and Meteorology, Indian Institute of Technology, India.
7. **An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO3 hole selective layer.** A. K. K. Kyaw, et. al. , Applied Physics Letter 93, 221107 (2008).
8. **A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics.** Yinhua Zhou, et. al. , Science 336, 1218829, 2012.
9. **Efficient inverted polymer solar cells.** G. Li, et. al., Applied Physics Letter 88, 253503, 2006.