



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS P3HT:PCBM
UTILIZANDO ÓXIDO DE MOLIBDENO COMO CAPA
TRANSPORTADORA DE HUECOS”**

TESIS

PRESENTADA POR:

I.Q.I. ARTURO ADRIÁN REYES BENITES

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2017

“Aunque este trabajo hubiera servido para el Examen de Grado y hubiera sido aprobado por el sinodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas por él.”

Resumen

Este trabajo se centra en el estudio de celdas solares orgánicas ITO/AZO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag, variando los parámetros de crecimiento de la capa MoO₃ que tiene la función de facilitar la recolección de los huecos. La capa inyectora de electrones AZO, el contacto posterior de Ag y el MoO₃ fueron crecidas mediante RF Sputtering. La capa activa de P3HT:PCBM se depositó mediante spin coating. Este estudio pretende optimizar las propiedades optoelectrónicas de las películas de MoO₃ variando la proporción Ar/O₂ y el tiempo de crecimiento para luego incorporarlas a las celdas solares, y correlacionar estos valores con el desempeño de las celdas. También se optimizaron las propiedades eléctricas del contacto posterior de plata, al variar los parámetros de crecimiento. Al integrar las películas de MoO₃ en la configuración ITO/AZO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag se obtuvieron celdas con efecto fotovoltaico y eficiencias superiores a las crecidas sin el MoO₃.

Abstract

On this work organic solar cells ITO/AZO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag were studied varying growth parameters for MoO₃ thin films. MoO₃ works as a hole collector layer. AZO layer, Ag electrode and MoO₃ films were grown by RF magnetron sputtering. The bulk heterojunction active layer P3HT:PCBM was deposited by spin coating. The optoelectronic properties for MoO₃ were studied varying the ratio Ar/O₂ and the growth time. The optimized MoO₃ were incorporated to the organic solar cell and correlated with its performance. Also, the electric properties of Ag layers were improved varying growth parameters. The ITO/AZO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag organic solar cells showed an improved performance comparing to the cells without the MoO₃ layer.



Índice

Abstract	IV
Índice	V
Índice de figuras	VII
Índice de Tablas	VIII
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Planteamiento de problema	1
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos	4
1.3 Justificación	5
Capítulo 2. Marco teórico	6
2.1 Antecedentes	6
2.1.2 Celdas solares orgánicas	6
2.1.2 Principales retos de las celdas solares orgánicas	9
2.1.3 Teoría fotovoltaica orgánica	10
2.1.4. Semiconductores orgánicos	11
2.1.5. Materiales y geometría	12
2.2. Celda solar de heterojuntura de volumen: Principio de funcionamiento	13
2.2.1. Capa activa	16
2.2.2. Capas intermedias	16
2.2.3. Los electrodos	17

2.2.4. Capa colectora de huecos (HTL)	18
2.2.5. Capa de trióxido de molibdeno	19
2.3. Técnicas de crecimiento	21
2.3.1. Erosión catódica (Sputtering)	21
2.3.2. Deposito por rotación de sustrato (Spin Coating)	22
2.4. Caracterización	23
2.4.1. Análisis morfológico	23
2.4.2. Propiedades ópticas	25
2.4.3. Propiedades eléctricas	26
2.4.4. Simulador solar	28
2.4.5. Curvas J-V	30
2.4.6. V_{oc}	31
2.4.7. I_{sc}	31
2.4.8. Factor de llenado	31
Capítulo 3. Metodología	33
3.1 Preparación de los sustratos	33
3.2 Crecimiento de las películas delgadas por RF Sputtering	34
3.3 Deposición de la mezcla orgánica	36
3.4 Capa transportadora de huecos y contacto posterior	37
Capítulo 4. Resultados	39
4.1 Películas de óxido de molibdeno	39
4.2 Películas de Ag	43
4.3 Películas de P3TH:PBCM	45
Capítulo 5. Conclusiones	49
Trabajo futuro	49
Referencias bibliográficas	50

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de una celda OSC en la configuración BHJ.	3
Figura 2. Configuraciones de heterounión de bicapas y de volumen	13
Figura 3. Esquema básico de funcionamiento de las celdas solares BHJ	14
Figura 4. Geometría estándar (Arriba) de BHJ y configuración invertida (abajo) de BHJ. Las principales capas en las celdas solares	15
Figura 5. Sistema RF Sputtering con magnetrón	22
Figura 6. Deposición por rotación de sustrato.	22
Figura 7. Equipo de Microscopia de Fuerza Atómica del Laboratorio de materiales FIUADY	24
Figura 8. Equipo de Espectroscopia UV-Vis del Laboratorio de Ambiental FIUADY	26
Figura 9. Diagrama del sensor de Efecto Hall	27
Figura 10 Equipo de Efecto Hall HMS-5000 del laboratorio de materiales de FIUADY.	28
Figura 11. Corte de sustratos con la punta de diamante.	33
Figura 12. Equipo de lavado ultrasonido del Laboratorio de materiales FIUADY	34
Figura 13. Sistema de Sputtering INTERCOVAMEX-V3 del Laboratorio de materiales de FIUADY.	35
Figura 14. Mufla de Laboratorio de materiales de FIUADY	37
Figura 15. Imagen AFM de película de trióxido de molibdeno.	40
Figura 16. Transmitancia para películas de óxido de molibdeno crecidas con diferentes proporciones de Ar y O ₂ .	41
Figura 17. Trasmítancia para películas de óxido de molibdeno crecidas variando el tiempo de crecimiento.	42
Figura 18. Gráfico de la primera derivada en función de la energía para la obtención del gap óptico para la película MoO ₃ crecida con RF sputtering.	43
Figura 19. Imagen de AFM de películas orgánicas P3HT:PCBM depositadas por spin coating.	46
Figura 20. Imagen AFM de la película de P3HT:PCBM depositada por spin coating.	47
Figura 21. a) Celdas solares con portasustrato individual, b) celdas solares crecidas con el portasustrato para crecimientos simultáneos	48

Índice de Tablas

Tabla 1. Eficiencia y costo de celdas solares por kWp	5
Tabla 2. Analogía de las bandas de energías entre semiconductores orgánicos e inorgánicos.	12
Tabla 3. Clasificación de los simuladores solares	30
Tabla 4. Valores de presiones parciales de crecimiento.	38
Tabla 5. Parámetros de crecimiento del contacto posterior de Ag.	44
Tabla 6. Parámetros de crecimiento, espesores y resistividades de películas de Ag.	45
Tabla 7. Caracterización eléctrica de las celdas solares orgánicas.	46

Capítulo 1. Introducción

1.1 Planteamiento de problema

En la Reforma Energética se establece que el estado Mexicano promoverá la eficiencia y sustentabilidad energética así como la reducción de la dependencia de los hidrocarburos como fuente primaria de energía. Dentro de las energías renovables, la solar fotovoltaica ha alcanzado gran popularidad gracias a su alto potencial de explotación, su bajo impacto ambiental y la fuente de recursos prácticamente inagotable que es el Sol. La capacidad instalada a nivel mundial de módulos fotovoltaicos ha crecido aceleradamente en los últimos años, siendo de 24 giga watt (GW) a finales del 2009 y ha alcanzado a los 138.9 GW en el 2013 (Masson, Orland, & Rekinger, 2014). A finales del 2015, se estima que la capacidad instalada alcanza 230 GW. La capacidad de 138.9 GW instalada es capaz de generar al menos 160 TWh (Tera Watt Hora) de electricidad cada año.

Tradicionalmente la energía fotovoltaica ha estado basada, casi de forma exclusiva, en la tecnología inorgánica dominada por el silicio, donde se han alcanzado eficiencias energéticas superiores al 25%. Sin embargo la producción de estas obleas relativamente gruesas, requiere de altas temperaturas y de Si con un alto grado de pureza, limitando la reducción de costos de estos módulos. Por lo que en los últimos años se ha dado un desarrollo creciente en la investigación de nuevos materiales y tecnologías innovadoras como es el uso de semiconductores orgánicos. Estos materiales orgánicos son atractivos para la industria fotovoltaica

porque ofrecen la promesa de una electrónica de bajo costo que puede ser manufacturada a través de procedimientos sencillos.

Las celdas solares orgánicas son dispositivos basados en la combinación de compuestos orgánicos tales como polímeros semiconductores, moléculas de bajo peso molecular y/o algunos derivados de fullerenos (Nelson, 2011; Spanggaard & Krebs, 2004). Estos compuestos deben conjuntar dos funciones básicas: a) la fotogeneración de carga eléctrica y b) el transporte de las mismas a través de una unión p-n. En la configuración se usará como sustrato vidrio Corning recubierto con óxido de indio y estaño (ITO), ver Figura 1. Utilizando RF Sputtering se deposita una película de Óxido de Zinc dopado con Aluminio 2%) (AZO). Posteriormente se procede a depositar la mezcla orgánica sobre la parte expuesta del sustrato, la mezcla consiste en un soluto del polímero Poly(3-hexylthiophene-2, 5diyl) que funciona como semiconductor tipo n (P3HT) y del fullereno Phenyl-C61-butyric and methyl ester como polímero semiconductor tipo p (PCBM). Esta mezcla orgánica se deposita empleando la técnica de spin-coating. Finalmente, se repite el proceso de crecimiento por RF Sputtering para obtener el contacto posterior que consiste en una película delgada de plata sobre la capa activa de la película orgánica.

Las combinaciones de estos materiales dan origen principalmente a dos tipos de arquitecturas de OSC:

- ✓ heterounión de bicapas: donde se depositan dos capas una encima de la otra entre los electrodos y

- ✓ heterounión de volumen (BHJ): donde se mezclan el donador y el aceptor formando una única capa.

La configuración BHJ favorece el contacto entre los materiales p-n y por tanto la formación de los excitones y la fotogeneración de portadores (Kohlstädt et al., 2013; D. W. Zhao et al., 2010). En la Figura 1 se muestra un diagrama de una OSC de BHJ, como la que se propone estudiar en este trabajo.

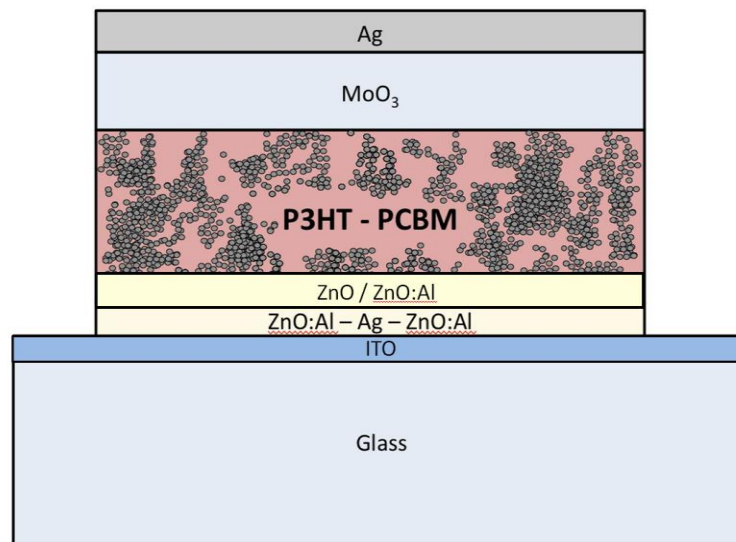


Figura 1. Diagrama de una celda OSC en la configuración BHJ.

Normalmente la capa activa polímero-fullereno se deposita desde un solvente común, a medida que este solvente se evapora los componentes se separan en dominios. Los parámetros: concentración de fullereno (razón de mezcla P3HT:PCBM), velocidad de deposición, tratamiento térmico, elección del solvente son determinantes en la formación de los dominios y por consiguiente en la eficiencia de la OSC. La eficiencia de las celdas es extremadamente sensible al

tamaño, concentración, y cristalinidad de los dominios formados (Nelson, 2011; Spanggaard & Krebs, 2004).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Estudiar el comportamiento de las propiedades optoelectrónicas de celdas solares orgánicas en la configuración vidrio/ITO/ZnO:Al/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag, variando los parámetros de crecimiento de la capa transportadora de huecos de MoO₃.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Obtención y caracterización de películas delgadas de óxido de molibdeno usando RF sputtering variando los parámetros de crecimiento tales como: presión total, proporción Ar/O₂, potencia de RF.
2. Correlación de los parámetros de crecimiento con las propiedades estructurales, morfológicas y optoelectrónicas de las películas de óxido de molibdeno.
3. Crecimiento y estudio del contacto posterior MoO₃/Ag utilizando la técnica de sputtering.
4. Obtención de celdas solares orgánicas incorporando MoO₃/Ag como contacto posterior.
5. Caracterización del desempeño de las celdas en la configuración final vidrio/ITO/ZnO:Al/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag correlacionándolo con las propiedades de la capa transportadora de huecos MoO₃.

1.3 Justificación

Desde el punto de vista económico, se justifica esta investigación debido a que es posible fabricar celdas orgánicas a un costo muy reducido en comparación con las celdas inorgánicas, esto es debido principalmente a que se requieren condiciones de manufactura menos especializadas a diferencia de su contraparte inorgánica, como se muestra en la Tabla 1 (Thurm, 2010). Además, se pueden emplear técnicas de crecimiento de películas delgadas para su construcción, estas técnicas son muy versátiles, relativamente fáciles de implementar y son escalables industrialmente, es decir, es posible producirlas masivamente una vez que se haya perfeccionado la técnica (Thurm, 2009). Presentan un rápido crecimiento de la eficiencia de conversión lograda en los últimos años (entre 8 y 11 %) según el National Renewable Energy Laboratory (Tabla 1).

Tabla 1. Eficiencia y costo de celdas solares por kWp (tomada de(Thurm, 2010))

Tipo	Subtipo	Eficiencia en laboratorio	Costo por kWp
Silicón	Mono cristalinas	15-20%	3.000 €
	Poli cristalinas	13-18%	2.000 €
	Amorfas	Ca. 8%	
Película Delgada	Cobre Indio Galio	11%	1.000 €
	Seleniuro		
	Telurio de Cadmio	10%	3.250 €
	Arseniuro de Galio	30%	50.000 €
Orgánicas	Moléculas pequeñas	4-8%	
	Polímeros	4-10%	
	Sensibilizadas	11%	

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Antecedentes

2.1.2 Celdas solares orgánicas

La investigación sobre celdas solares orgánicas se ha desarrollado durante los últimos 30 años, pero sobre todo en la última década ha atraído el interés científico y económico provocado por un rápido aumento de la eficiencia de conversión de energía. Esto se logró por la introducción de nuevos materiales, la mejora de la ingeniería de materiales, y estructuras de dispositivos más sofisticados. Hoy en día, la eficiencia de conversión de energía solar excede el 3% en varios dispositivos orgánicos. Aunque las eficiencias de estos dispositivos orgánicos de película delgada aún no han llegado a los de sus homólogos inorgánicos ($\eta \approx 10-20\%$); la perspectiva de la producción barata impulsa el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos orgánicos. Las dos técnicas de producción utilizadas en la actualidad son el procesamiento de una solución ya sea por vía húmeda o seca con la evaporación térmica de los componentes orgánicos. El campo de las celdas solares orgánicas se ha beneficiado también del desarrollo de diodos emisores de luz basados en tecnologías similares, que han entrado en el mercado recientemente.

Aunque los materiales comúnmente utilizados para la energía fotovoltaica son inorgánicos, se ha dedicado un enorme esfuerzo para desarrollar celdas solares orgánicas dentro de las últimas tres décadas. Este campo comenzó con la utilización

de pequeñas moléculas orgánicas (pigmentos), y continuó con el desarrollo de polímeros semiconductores que permitieron mejoras notables en los últimos años. El potencial de los materiales semiconductores orgánicos para el transporte de la corriente eléctrica y para absorber la luz en la parte ultravioleta-visible del espectro solar se debe a la hibridación sp^2 de los átomos de carbono. Por ejemplo, en polímeros conductores de electrones (tipo n) en el orbital sp^2 -hibridado de cada átomo de carbono formará π -enlaces con el átomo vecino, generándose una cadena lineal de átomos de carbono sp^2 -hibridados, lo que conduce entonces a la dimerización. Debido al efecto de isómeros, estos π -electrones son de naturaleza deslocalizada, resultando en una alta polarizabilidad electrónica.

La mayoría de los semiconductores orgánicos son conductores de huecos (tipo p) y tienen una energía de gap óptico alrededor de 2 eV, que es considerablemente más alta que la del silicio y por lo tanto limita la recolección del espectro solar en gran medida. Sin embargo, existe la posibilidad de realizar modificaciones en los semiconductores orgánicos mediante métodos de síntesis química. Esto sumado al bajo costo y la perspectiva de su producción a gran escala impulsa la investigación en este campo en el mundo académico y la industria.

La primera generación de celdas solares fotovoltaicas orgánicas se basa en capas orgánicas individuales intercaladas entre dos electrodos metálicos de diferentes funciones de trabajo. El comportamiento de rectificación de los dispositivos de una sola capa se atribuyó a la asimetría en la inyección de electrones y de huecos en el

molecular π^* y π -orbitales, respectivamente, y a la formación de una barrera de Schottky entre el semiconductor orgánico tipo p y el metal con la función de trabajo más baja. Las eficiencias de conversión de energías reportadas fueron generalmente pobres (en el rango de 10^{-3} a 10^{-2} %) (Ghosh & Feng, 1978; Morel et al., 1978). Se alcanzó una mejoría notable (0,7%) para los tintes de merocianina (Ghosh & Feng, 1978). En este caso, la capa orgánica se intercala entre un óxido metálico y un electrodo de metal, mejorando así el efecto de barrera de Schottky.

El siguiente avance se logró mediante la introducción del concepto de heterounión de doble capa, en el que dos capas orgánicas con propiedades específicas tipo n o tipo p se intercalaron entre los electrodos. Tang y colaboradores (Tang, 1986), reportó una eficiencia de 1% para un derivado de ftalocianina como semiconductor tipo p y un derivado de perileno como tipo n, intercalado entre un óxido conductor transparente y un electrodo de metal semitransparente.

Hiramoto y colaboradores (Hiramoto, Fujiwara, & Yokoyama, 1991; Hiramoto, Suezaki, & Yokoyama, 1990) hicieron un trabajo pionero introduciendo el concepto de una estructura de celda tándem orgánico apilando dos dispositivos de heterounión. También desarrollaron una de tres capas p-i-n como la estructura con una capa intermedia depositada entre la de tipo p y la capa tipo n. Mientras tanto, el campo de los polímeros conjugados se consolidó y se presentaron los primeros dispositivos de una sola capa a base de estos materiales (Karg, Riess, Dyakonov, & Schwoerer, 1993).

El concepto de heterounión similar a la co-evaporación de estructuras moleculares de Hiramoto (Hiramoto et al., 1991), se desarrolló con la variante de la mezcla de dos polímeros que tienen propiedades de aceptor (p) donante (n) en una solución. Esto permitió la obtención de películas delgadas mediante centrifugación de la solución (spin coating) de este tipo de soluciones binarias, dando lugar a mezclas de estado sólido de ambos polímeros. Un enfoque era la laminación de dos capas de polímero, lo que conduce a una interface de difusión entre n y restos p, y las eficiencias de conversión de energía aumentaron hasta 2% (Granstrom et al., 1998).

El desarrollo de las celdas solares orgánicas continuó tomando impulso en los últimos años: se han logrado eficiencias de conversión entre 1,5 y 4% para los dispositivos bicapa por evaporación (Peumans & Forrest, 2001), en dispositivos de heterounión de volumen usando polímeros-fullerenos (Shaheen et al., 2001), dispositivos moleculares coevaporados (Geens, Aernouts, Poortmans, & Hadziioannou, 2002), y en dispositivos híbridos orgánicos-inorgánicos (Krüger et al., 2001).

2.1.2 Principales retos de las celdas solares orgánicas

A pesar de toda la investigación realizada sobre las celdas solares orgánicas, éstas aún enfrentan varios obstáculos para la producción fuera del laboratorio. En primer lugar, la sensibilidad ante el oxígeno. La mayoría de las celdas solares producidas en los laboratorios son fabricadas y probadas sin estar expuestas al aire y a la

humedad que esta contiene). Aun si las celdas no son destruidas por el aire, muchas tienen vida útil muy corta porque se degradan rápidamente al exponerse a la luz.

Otro desafío es el tamaño. En la actualidad la mayoría de las celdas son de tamaños de 1 mm^2 . Para que estas sean utilizables, las áreas tendrán que ser aumentadas al orden de los 10 a 100 cm^2 y que puedan ser ensambladas en paneles más grandes.

Otros desafíos consisten en cómo utilizar la electricidad generada. Por ejemplo, si las fuentes periódicas como la solar y el viento se convierten en una gran fracción de la producción total, el almacenamiento de electricidad tendrá que crearse a una escala nunca antes vista. Es evidente que el cambio de combustibles fósiles requerirá grandes inversiones en infraestructura e incluso cambios en la forma en que la sociedad ve la energía.

2.1.3 Teoría fotovoltaica orgánica

A nivel macroscópico, las celdas solares orgánicas funcionan como las celdas inorgánicas, convirtiendo la energía solar en energía eléctrica. Sin embargo, existen diferencias significativas entre los mecanismos de fotoconversión entre ambos tipos de celdas. La diferencia fundamental es que la absorción de fotones en un dispositivo de energía fotovoltaica orgánica no produce directamente portadores de carga libres, sino excitones que son pares de electrón-hueco fuertemente unidos. La energía del excitón no es tan grande como la energía del gap (la energía

necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción).

La disociación de los excitones se produce en la interface (heterounión) de dos materiales. Si el desplazamiento entre los intervalos de banda de los materiales que forman la heterounión es mayor que la energía de enlace del excitón, será energéticamente favorable que el excitón se disocie. Después de que el excitón se disocia en la interface del donante/aceptor, el electrón y el hueco se difunden a los extremos opuestos de la celda. La capa amortiguadora favorece que los portadores de carga viajen al electrodo apropiado.

2.1.4. Semiconductores orgánicos

Un semiconductor orgánico es un compuesto orgánico, puede tener la forma de un cristal pero generalmente bajo la forma de un polímero, que presenta propiedades semejantes a los semiconductores inorgánicos (conductividad eléctrica por los electrones y huecos, presencia de band gap). Los semiconductores orgánicos se pueden clasificar en dos formas: polímeros (formados por cadenas largas de monómeros) y oligómeros (formados por una o pocas moléculas).

Los semiconductores orgánicos, al igual que los semiconductores inorgánicos, tienen bandas de energías y bandas prohibidas, a la banda de valencia se conoce como banda HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y a la banda de conducción como banda LUMO (Lower Unoccupied Molecular Orbital), en la Tabla 2 se puede observar la analogía con los semiconductores inorgánicos.

Tabla 2. Analogía de las bandas de energías entre semiconductores orgánicos e inorgánicos.

Semiconductor inorgánico	Semiconductor orgánico
Banda de valencia	HOMO
Banda de conducción	LUMO
Banda prohibida	Banda prohibida

2.1.5. Materiales y geometría

Hay dos geometrías diferentes para las celdas fotovoltaicas orgánicas: la normal y la invertida. En las celdas normales el óxido de indio y estaño (ITO) es el ánodo, o electrodo positivo, y el cátodo, o electrodo negativo, es un metal con una función de trabajo más baja que ITO (normalmente de aluminio). En las celdas invertidas el ITO es el cátodo y un metal con una función de trabajo mayor que el ITO (generalmente de plata o de oro) es el ánodo.

En las celdas solares orgánicas, el material activo es responsable de la absorción de la luz y la producción de portadores de carga. La disociación del excitón se produce en las interfaces, el material activo se compone del donante de electrones (3-hexiltiofeno) (P3HT) y el fullereno [6,6] éster metílico del ácido butírico -fenil-C61 (PCBM) como aceptor de electrones.

Inicialmente, los materiales donantes y aceptor se depositaron en capas, una encima de la otra, formando una unión de dos capas. Esta geometría da bajas

eficiencias debido a que la longitud de difusión de los excitones, la distancia recorrida antes de la recombinación, es del orden de 10 nm. Como resultado, sólo los excitones generados muy cerca de la interface se pueden separar en portadores de carga libres. Posteriormente se empleó una geometría donde se realiza una mezcla de los materiales donante y aceptor (heterounión de volumen), mejorando significativamente las eficiencias de conversión de energía, aumentando el acceso de los excitones a las interfaces donante/aceptor. La configuración que emplearemos en esta trabajo es una geometría de heterounión de volumen con capa activa P3HT:PCBM (Figura 2).

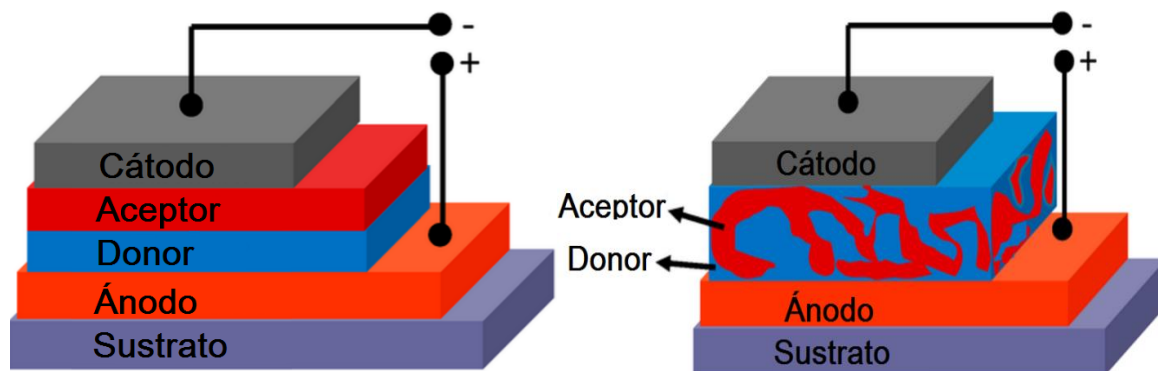


Figura 2. Configuraciones de heterounión de bicapas y de volumen.

2.2. Celda solar de heterojuntura de volumen: Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento de una celda solar de BHJ se puede resumir como la generación de un excitón en la capa activa, debido a la absorción de la luz, y la separación de este excitón en dos portadores de carga en las interfaces entre las especies que constituye la capa activa. Esta capa activa está formada típicamente por una mezcla binaria de un polímero y un fullereno o dos polímeros, Figura 3. A

pesar de su aparente simplicidad, todos estos materiales deben poseer propiedades específicas para maximizar la eficiencia de la celda (Dyakonov, 2010).

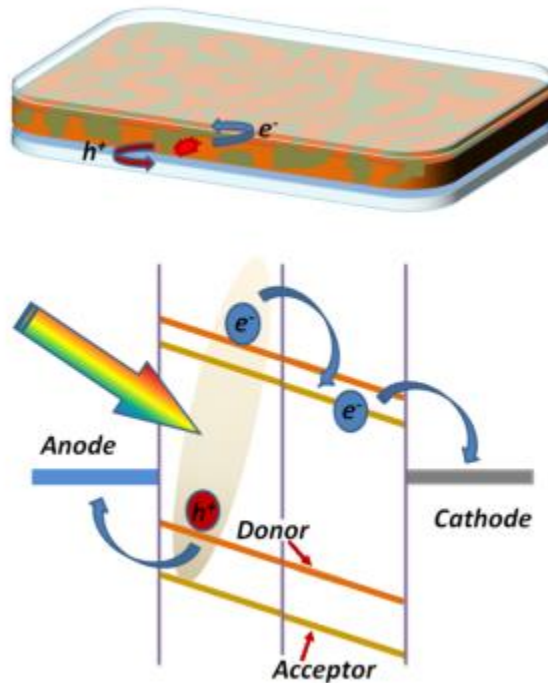


Figura 3. Esquema básico de funcionamiento de las celdas solares BHJ tomado de (Dyakonov, 2010)

Los excitones generados se desplazan a través de la capa activa hasta que alcanzan una interface. Esto significa que las dos fases deben mezclarse en una estructura óptima, con dominios de fase usualmente del orden de 10-30 nm (Dyakonov, 2010). La posición de los niveles de energía en la interface debe ser favorable para una disociación rápida de excitones seguida por la separación de carga. Después de esto, las cargas deben viajar dentro de las respectivas fases, llegando nuevamente a los electrodos colectores sin recombinarse: en este punto,

la estructura de nivel energético en las interfaces de electrodos desempeña un papel fundamental, idealmente la interface es un contacto óhmico.

El dispositivo de geometría estándar consiste típicamente en un electrodo transparente para la recolección de los huecos, una capa delgada de material activo y un electrodo metálico superior para la recolección de los electrones. En la estructura invertida, el papel de los electrodos se intercambia; por lo tanto, los electrones son recogidos por el electrodo transparente inferior y los huecos por el electrodo metálico superior. Esta configuración invertida implica que la función de trabajo del electrodo superior debe ser lo suficientemente alta para que coincida con el nivel de energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) del donante y la función del electrodo inferior debe ser lo suficientemente baja como para emparejar con el nivel de energía orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) del aceptor (Figura 4).

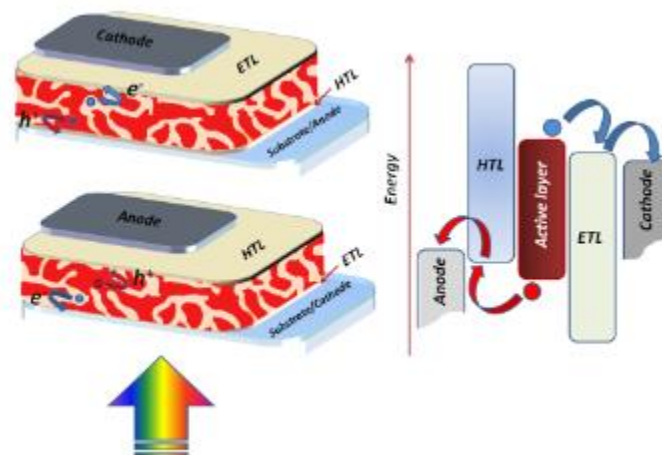


Figura 4. Geometría estándar (Arriba) de BHJ y configuración invertida (abajo) de BHJ. Las principales capas en las celdas solares (Tomado de (Dyakonov, 2010)).

Si el requerimiento del electrodo de metal superior puede ser completado seleccionando metales como oro o plata, la selección correcta del electrodo inferior es más complicada. De hecho, los óxidos metálicos transparentes más utilizados, como ITO o FTO, poseen altas funciones de trabajo que no coinciden bien con el nivel LUMO de los aceptores. La adaptación de los niveles de energía se obtiene modificando el electrodo inferior con el crecimiento de una capa delgada de conductores de electrones (bloqueo de huecos), por ejemplo, ZnO o TiO_x, que son, además transparentes a la luz visible.

2.2.1. Capa activa

En las celdas solares orgánicas, el material activo es responsable de la absorción de la luz, la producción del portador de carga y la separación del portador. Dado que la disociación de excitones ocurre en las interfaces, el material activo está compuesto por el donante de electrones poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) y el fullereno [6,6] -fenyl-C61-butirico acid methyl ester (PCBM) como aceptor de electrones.

La configuración heterojunción mejoró significativamente las posibilidades de conversión de potencia de las celdas solares orgánicas aumentando el acceso de los excitones a las interfaces donador / aceptor.

2.2.2. Capas intermedias

Como capa intermedia colocada entre el material activo y los electrodos es comúnmente utilizado un polímero conjugado el poli 3,4 etilendioxitiofeno) poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS). Como capas inyectoras de electrones son

empleadas óxido de zinc, nanopartículas de óxido de titanio y óxido de zinc dopado con Al (Girtan & Rusu, 2010). La geometría del dispositivo determina si una capa tipo n o tipo p sigue después del ITO.

Las capas intermedias tienen una variedad de funciones, entre ellas permitir que un solo tipo de portador de carga (positiva o negativa) pueda fluir al electrodo adyacente, y también prevenir la recombinación de carga. Estas capas pueden servir como puentes para electrones o huecos en su transición entre el material activo y electrodos con los niveles de energía que no coinciden. Además, las capas intermedias depositadas evitan caminos alternativos a través del cual puede fluir la corriente.

2.2.3. Los electrodos

El uso de electrodos conductores transparentes en la parte delantera de la celda es esencial para permitir que la luz viaje a la capa activa. El ITO se ha usado casi exclusivamente como conductor transparente, pero el grafeno depositado por vapor químico es un posible reemplazo, considerando la escasez del In y el alto costo de su producción.

Como se mencionó anteriormente la geometría del dispositivo determina qué electrodos son apropiados para la parte posterior de celda. Si el electrodo frontal es aceptor de huecos (configuración normal), el electrodo posterior debe tener una función de trabajo mayor. Si el electrodo frontal es un colector de electrones (invertida), el electrodo de vuelta debe tener una función de trabajo más baja que el electrodo conductor transparente en la parte delantera de la celda.

En las celdas solares BHJ, el electrodo metálico superior suele ser oro o plata, debido a su estabilidad intrínseca en el aire. Sin embargo, la Ag es el electrodo superior más adecuado, por su oxidación lenta que cambia su función de trabajo de 4.3 a 5 eV aproximadamente (J. B. Kim, Kim, Kim, & Loo, 2009), favoreciendo la recolección de los huecos.

Además tiene una baja absorción en el rango visible contrario a la capa de Au, que presenta una ligera absorción en el rango visible y una mayor reflectividad (Chen et al., 2006). Tao y colaboradores (Tao et al., 2008) demostraron que un dispositivo con un electrodo superior metálico de Ag funcionó mejor en comparación con Au o Al. Esto también se debe al mejor acoplamiento de la función de trabajo de Au (5.1 eV (Tao et al., 2009)) y el Ag oxidado (alrededor de 5,0 eV (J. B. Kim et al., 2009)) con los niveles de HOMO de los donores de polímero de uso común, en comparación con Al (4,28 eV (Tao et al., 2009)).

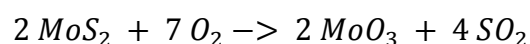
2.2.4. Capa colectora de huecos (HTL)

Para obtener buen funcionamiento de una celda solar orgánica, es obligatoria la introducción de una capa transportadora de huecos (HTL) entre la capa orgánica activa y el electrodo metálico superior; De lo contrario, el dispositivo mostraría un rendimiento muy bajo o incluso ninguna operación en absoluto (Servaites, Ratner, & Marks, 2011). Hasta la fecha, los HTL más utilizados en BHJ ISC son polímeros, como PEDOT: PSS, u óxidos metálicos, como MoO₃, V₂O₅, WO₃, NiO.

2.2.5. Capa de trióxido de molibdeno

El trióxido de molibdeno es un compuesto base para la fabricación de catalizadores, para la obtención de molibdeno metálico y como adhesivo en las uniones cerámico-metales. Su estado de oxidación es VI.

El trióxido de Molibdeno es industrialmente producido por la combustión de disulfuro de Molibdeno, de acuerdo a la siguiente reacción química:



Debido a la estructura de las capas octaédricas del trióxido de Molibdeno, y a la facilidad de reducirse (pasar de Mo VI a Mo V), es un producto de interés en la industria electroquímica, utilizado principalmente en displays (pantallas) y catalizadores de reacciones químicas y fotoquímicas.

La capa de trióxido de molibdeno en celdas solares orgánicas es una capa selectiva de huecos ampliamente utilizado en sustitución del poly(3,4-ethylenedioxythiophene) dopado con poly(4-styrenesulfonate). Se utiliza sobre todo en las celdas solares de configuración invertida, pero también se puede encontrar en las configuraciones directas. Tiene la ventaja de dar a los dispositivos una mejor estabilidad al aire (tiempo de vida) en configuraciones directas, así como en invertidas (Chambon et al., 2012).

A principios de 2008, Tao y colaboradores (Tao et al., 2008) mostraron que la utilización del MoO₃ como HTL aumentó la eficiencia global de un celda solar orgánica BHJ basado en una capa activa de P3HT: PCBM con TiO₂ nanocristalino como capa inyectora de electrones. Ellos reportaron que el Voc del dispositivo

cambió sólo ligeramente cuando el electrodo de metal superior se varió de Ag a Au o Al, mientras que el espesor óptimo de HTL depende del metal elegido (Tao et al., 2008). En particular, con Al como electrodo superior, se requiere un espesor más alto de la capa MoO_3 para obtener la misma eficiencia de los dispositivos que usan Ag o Au. Esto se atribuyó a la reacción química entre Al y MoO_3 durante el proceso de evaporación, formando una especie MoO_2 , reduciendo las especies de MoO_3 (Tao et al., 2008).

Do Young Kim (D. Y. Kim et al., 2009) estudió los efectos de trióxido de molibdeno como capa intermedia de la capa activa orgánica y el ITO, usando películas delgadas depositadas por evaporación térmica. Demostró que al usar una película delgada de MoO_3 se mejora la conversión de energía en las celdas solares orgánicas P3HT:PCBM, está incrementó el Fill Factor y redujó las resistencias en serie (D. Y. Kim et al., 2009). Zhao y colaboradores (X. F. and G. F. and P. Q. and N. S. and N. L. and Q. Z. and F. C. and L. Y. and X. Zhao, 2011) reportaron un incremento en la eficiencia de 2.71% a 3.27% en sus celdas solares P3HT:PCBM de BHJ usando MoO_3 como capa buffer crecidas por RF Sputtering

Hammond y colaboradores (Hammond et al., 2012) estudiaron películas de trióxido de molibdeno en solución como capa transportadora de huecos a condiciones de baja temperatura, alcanzando valores razonables de eficiencia de conversión de energía en comparación a las obtenidas por materiales estándares en la industria. En los dispositivos con MoO_3 como capa transportadora de huecos se redujo el voltaje de circuito abierto y corriente de corto circuito con respecto a los dispositivos

que utilizaban PEDOT:PSS, debido en parte a la recombinación de cargas del Mo en las bandas del trióxido de molibdeno. (Hammond et al., 2012).

2.3. Técnicas de crecimiento

2.3.1. Erosión catódica (Sputtering)

Es una técnica por la cual las partículas son expulsadas de un blanco de un material sólido por bombardeo de partículas energéticas, particularmente iones de gas. Esto solo ocurre cuando la energía cinética de las partículas entrantes son más altas que las energías térmicas convencionales ($\gg 1$ eV). El propósito de usar un gas ionizado es que se pueda controlar la trayectoria de los iones mediante un campo magnético,

Entre las ventajas de esta técnica se encuentran la posibilidad de utilizar blancos con alto punto de fusión, poder realizar crecimientos de blancos compuestos o de aleaciones sin perder la composición del blanco y además los crecimientos se pueden realizar a temperatura ambiente.

Existen varias configuraciones para los sistemas de erosión catódica, como son: el DC Sputtering, el RF Sputtering y el Sputtering con magnetrón, en este trabajo de investigación se empleó el RF Sputtering con magnetrón (Figura 5) para los crecimientos de las películas delgadas de trióxido de molibdeno.

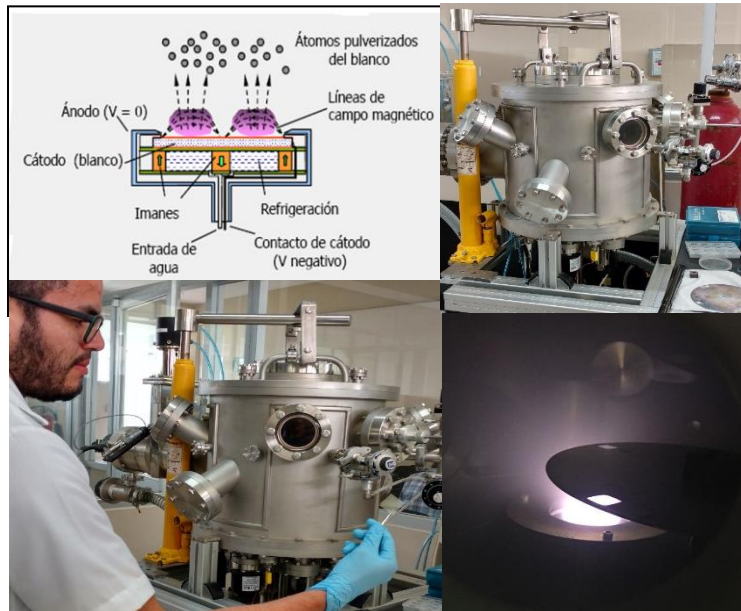


Figura 5. Sistema RF Sputtering con magnetrón.

2.3.2. Deposito por rotación de sustrato (Spin Coating)

Es un procedimiento utilizado para depositar películas delgadas uniformes en sustratos planos. Por lo general, se aplica una cantidad de material que se desea depositar sobre el centro del sustrato, haciendo girar para dispersar mediante centrifugación sobre el sustrato, obteniendo así una película delgada (Figura 6).

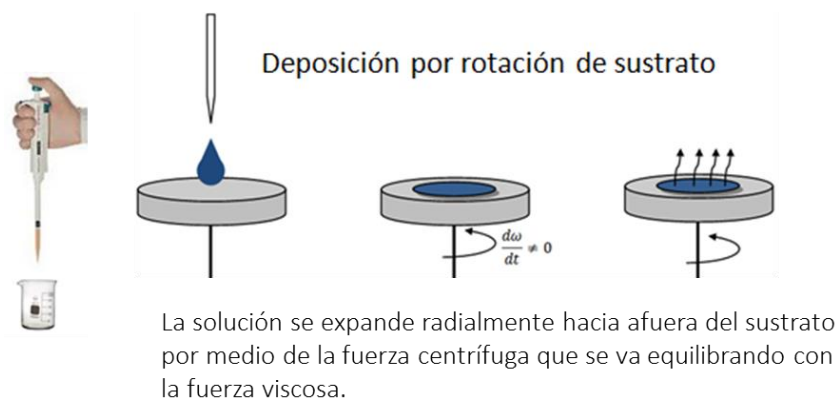


Figura 6. Deposición por rotación de sustrato.

La rotación se continúa mientras el fluido gira fuera de los bordes del sustrato, hasta que se alcanza el espesor deseado de la película. El disolvente aplicado suele ser volátil, y simultáneamente se evapora. Por lo tanto, cuanto mayor es la velocidad angular, más fina es la película. El espesor de la película depende también de la viscosidad y concentración de la solución y del disolvente. Un fenómeno ampliamente estudiado en spin-coating es el efecto de anillo de café. Esta técnica es versátil ya que permite depositar a bajas temperaturas y no requiere de equipo muy especializado ni de vacío.

2.4. Caracterización

2.4.1. Análisis morfológico

El análisis morfológico de las películas delgadas determina el espesor, topografía y la rugosidad. Es de gran importancia determinar estos parámetros, ya que muchas propiedades dependen del tamaño y distribución de los granos de la película. Este tipo de análisis es llevado a cabo por diferentes técnicas de microscopía, destacando la microscopía de fuerza atómica (AFM), la cual fue empleada en el trabajo.

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico con la capacidad de detectar las fuerzas de Van der Waals principalmente y se basa en la interacción ente una punta de medición situada en un extremo del Cantilever y la superficie de la muestra, y capaz de proporcionar imágenes tridimensionales de alta resolución espacial. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra provocan la

deflexión del cantiléver. Simultáneamente el detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie. La imagen tridimensional registra el movimiento del cantiléver en dirección Z como función de las posiciones X-Y de la muestra.

Para el trabajo se utilizó un microscopio de fuerza atómica de la marca Nanosurf, que se encuentra en el Laboratorio de Ciencias de materiales de la FIUADY (Figura 7). Las características son: cantiléver de 450 μm de largo por 50 μm de ancho, con un rango máximo de barrido de 60 – 80 μm en el plano X-Y y de 20 μm en el eje Z y la resolución máxima en el plano X-Y es de 1.7 μm .

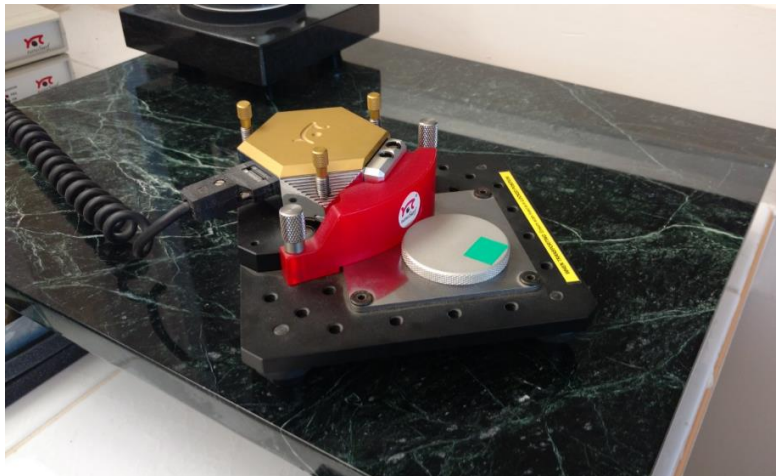


Figura 7. Equipo de Microscopia de Fuerza Atómica del Laboratorio de materiales
FIUADY

2.4.2. Propiedades ópticas

Las mediciones ópticas son un medio para determinar la estructura de bandas de un semiconductor. A través de este tipo de análisis se puede obtener el coeficiente de absorción de un material y así el valor del band gap.

La espectrofotometría es una técnica que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Esta técnica permite hacer una comparativa de la energía absorbida o transmitida de un material, así obtener el coeficiente de absorción y de esta forma analizar la estructura de bandas.

Utilizando un espectrofotómetro UV-Vis se mide la transmitancia de la muestra, indicando la porción de la energía radiante que llega a la superficie del material se transmite a través de él, expresado en porcentaje. Con los espectros de transmitancia se puede determinar el coeficiente de absorción y el gap del material.

En este trabajo, la transmitancia óptica se midió utilizando un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Visible ChemStation (Figura 8), el cual se encuentra en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental la FIUADY. Las mediciones de transmitancia óptica se llevan a cabo en un rango de 300 a 1100 nm con un ancho de banda de 1 nm.



Figura 8. Equipo de Espectroscopia UV-Vis del Laboratorio de Ambiental FIUADY

2.4.3. Propiedades eléctricas

Un sensor de efecto Hall es un dispositivo que es activado por un campo magnético externo. Sabemos que un campo magnético tiene dos características importantes: densidad de flujo, y polaridad (polos norte y sur). La señal de salida de un sensor de efecto Hall es la función de la densidad del campo magnético alrededor del dispositivo. Cuando la densidad de flujo magnético alrededor del sensor supera un determinado umbral preestablecido, el sensor lo detecta y genera un voltaje de salida llamada Voltaje de Hall (VH). Como se puede observar en la Figura 9.

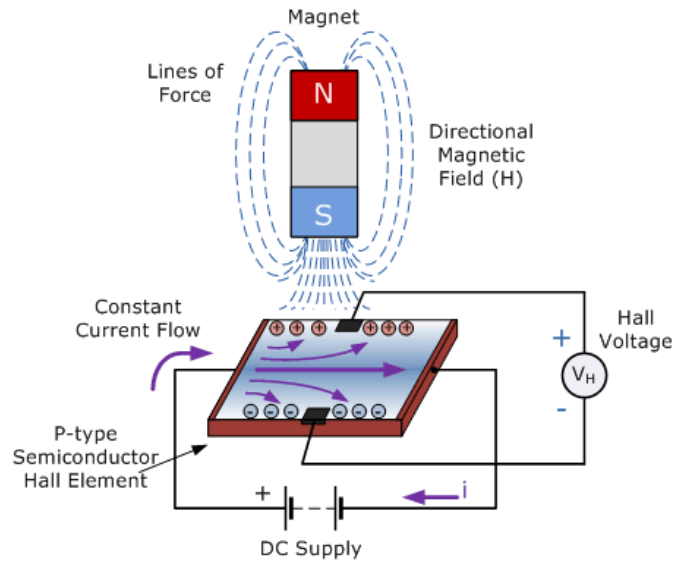


Figura 9. Diagrama del sensor de Efecto Hall.

Los sensores de efecto Hall consisten básicamente en una pieza delgada de material semiconductor de tipo p, como GaAs, InSb o InAs donde que pasa una corriente continua a través de ella misma. Cuando el dispositivo se coloca dentro de un campo magnético, las líneas de flujo magnético ejercen una fuerza sobre el material semiconductor que desvía los portadores de carga, electrones y huecos, a cada lado del bloque del semiconductor. Este movimiento de los portadores de carga es el resultado de la fuerza magnética que experimenta a través del material semiconductor.

A medida que estos electrones y huecos se mueven a un lado, se produce una diferencia de potencial entre los dos lados del material semiconductor por la acumulación de estos portadores de carga. Entonces el movimiento de electrones a través del material semiconductor se ve afectado por la presencia de un campo

magnético externo que está en ángulo recto a él y este efecto es mayor en un material plano de forma rectangular.

Las propiedades eléctricas se midieron con el equipo de Efecto Hall HMS 5000 el cual se encuentra en el Laboratorio de Materiales la FIUADY (Figura 10).



Figura 10 Equipo de Efecto Hall HMS-5000 del laboratorio de materiales de FIUADY.

2.4.4. Simulador solar

Un simulador solar es un dispositivo que proporciona una iluminación aproximada a la luz solar natural. El propósito del simulador solar es proporcionar condiciones controlables en el laboratorio, usados para probar las celdas solares.

Un simulador solar debe cumplir: Espectro solar aire masa de 1.5 para celdas terrestres y de cero para celdas para aplicaciones espaciales, la intensidad de la luz de 100 mW/cm² (Iluminación de un sol), un control de la temperatura estable a 25 °C y tener cuatro puntas de medición para eliminar los efectos de resistencia por contacto.

Los componentes principales de un simulador solar son:

- Una fuente de luz controlada
- Una fuente de voltaje controlado
- Un sensor de corriente con 4 puntas
- Un sistema de control de temperatura
- Un sistema de adquisición de datos
- Un sistema de cómputo para procesar las mediciones

Con base a IEC 60904-9 Ed. 2.0, la luz de un simulador solar debe controlar 3 criterios de operación: el acoplamiento espectral (Spectral match), la homogeneidad de la irradiancia (Irradiance inhomogeneity) y la inestabilidad temporal (Temporal instability). Además, existen 3 clases de simuladores solares, en la Tabla.3 se observan las clasificaciones de acuerdo con los criterios de operación.

Tabla 3. Clasificación de los simuladores solares.

Clasificación	Acoplamiento espectral	Irradiancia espectral no uniforme	Estabilidad temporal
Clase A	0.75–1.25	2%	2%
Clase B	0.6–1.4	5%	5%
Clase C	0.4–2.0	10%	10%

2.4.5. Curvas J-V

La curva I-V es una curva que relaciona la corriente y el voltaje de una celda solar. Esta curva es la superposición de la curva I-V del diodo de las celdas solares en la oscuridad con la corriente foto-generada, que tiene el efecto de correr esta curva hacia abajo en el cuarto cuadrante donde la energía puede ser extraída. Iluminando una celda se suma a las corrientes nominales oscuras en el diodo para que la ley de diodo se convierta en:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L$$

Donde I es la corriente total, I_L es la corriente fotogenerada, V es el voltaje aplicado, I_0 es la corriente de saturación del diodo, q es la carga que toma el valor de la carga del electrón o carga elemental, n es el factor de idealidad del diodo, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura

La curva I-V es fundamental para encontrar la eficiencia de una celda solar se puede encontrar: el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de corto circuito (I_{sc}) y el factor de llenado o Fill Factor (FF).

2.4.6. V_{oc}

El V_{oc} es el valor de voltaje medido de una celda cuando la corriente es cero o cuando la celda se encuentra en circuito abierto, como su nombre lo indica. Debido a que no fluye corriente en sus terminales, no es posible generar potencia útil, pero este es un parámetro importante como límite de voltaje al cual la potencia puede ser producida.

2.4.7. I_{sc}

El I_{sc} es la corriente medida de una celda solar cuando el voltaje es cero, esto equivale a conectar las terminales de la celda en corto circuito. Con este valor de corriente no es posible generar potencia útil, funciona como el límite de corriente al cual se puede producir potencia.

2.4.8. Factor de llenado

El V_{oc} y el I_{sc} son los máximos valores de voltaje y corriente, respectivamente, de una celda solar. Sin embargo, en ambos puntos, la potencia de la celda solar es cero. El factor de llenado es un parámetro que determina la potencia máxima de una celda solar, se produce al valor del voltaje de potencia máxima y la corriente de máxima potencia (el máximo valor absoluto del producto del V y I). El FF se define como la relación de potencia máxima de la celda solar y está definida por:

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

A partir del V_{oc} , I_{sc} y FF se puede calcular la eficiencia de la celda mediante la siguiente ecuación:

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

Donde P_{in} es la potencia incidente.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Preparación de los sustratos

Los sustratos que se utilizaron para los experimentos fueron sustratos de vidrio Corning recubiertos con óxido de indio y estaño (ITO) con las especificaciones: 25 x 25 x 0.7 mm Corning 1737, $R_s = 4-8 \Omega$. Se empleó un cortador de punta de diamante para realizar los cortes y obtener 4 sustratos de tamaños similares (Figura 11).

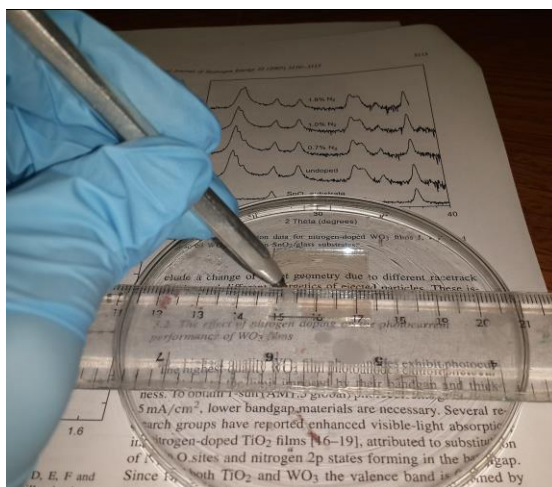


Figura 11. Corte de sustratos con la punta de diamante.

Ya realizados los cortes a los sustratos, se limpian de manera exhaustiva para garantizar que se elimine cualquier impureza que pueda estar en el sustrato. Para esto se realizó un proceso de 3 etapas de limpieza consecutivos, cada uno de 10 minutos (Figura 12).

La primera limpieza consistió en un baño en una solución de detergente de baja espuma y agua destilada con el fin de eliminar residuos orgánicos, esta solución se

sometió a una fuente de ultrasonido durante 10 minutos. Se procedió a enjuagar con agua destilada y enseguida, se sumergió en acetona para disolver cualquier sustancia orgánica depositada y también se realizó un lavado ultrasónico. Finalmente, se realizó un lavado en isopropanol para eliminar los residuos de acetona. Las muestras se mantienen sumergidas en el isopropanol hasta el momento en el que se utilizarán estas. Al momento de fijar los sustratos en la cámara de vacío, se secaron mediante aire a presión.



Figura 12. Equipo de lavado ultrasonido del Laboratorio de materiales FIUADY.

3.2 Crecimiento de las películas delgadas por RF Sputtering

Las películas fueron crecidas por un sistema de RF sputtering INTERCOVAMEX-V3 con un cañón magnetrón Lesker's Torus conectada a una fuente de potencia Dressler Cesar RF (versión de software 1.20) de 300 Watts, como se muestra en la Figura 13.

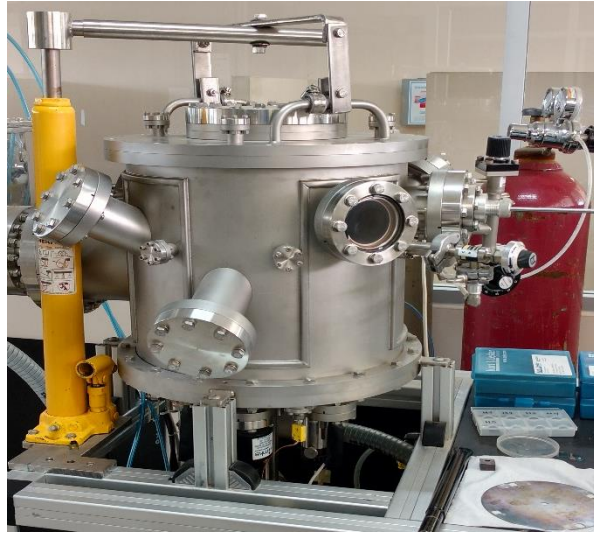


Figura 13. Sistema de Sputtering INTERCOVAMEX-V3 del Laboratorio de materiales de FIUADY.

Para el crecimiento primero se montó un blanco del material sobre el sustrato. Se fijó mediante la caperuza en el cañón del sistema, este se encuentra ubicado dentro la cámara de vacío.

Ya fijados los sustratos en el porta-sustratos y dentro de la cámara de vacío, se ubicaron cada sustrato de manera individual justo sobre el cañón, se usó la perilla con el objetivo de definir las posiciones de cada sustrato.

Inmediatamente se procedió a sellar herméticamente a la cámara lo más rápido posible, con el motivo de evitar que se depositen partículas de polvo en los sustratos.

Antes del crecimiento de las películas delgadas, se realizó un proceso de pre-sputtering con el motivo de limpiar la superficie del blanco, por lo que ningún sustrato

se debe exponer al cañón. Después de esto se sitúa el sustrato en la posición para el crecimiento.

Se midió el tiempo de exposición del sustrato al cañón para controlar el espesor de la película depositada. Se repite el proceso para los demás sustratos.

Las películas de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), fueron crecidas con una potencia de radio frecuencia (PRF) de 100 W durante un tiempo de crecimiento de 60 segundos y presión de 20 mTorr de Argón.

3.3 Deposición de la mezcla orgánica

Ya depositada la película AZO sobre la superficie del sustrato, se procedió a preparar una mezcla de los semiconductores orgánicos a partir de la cual se realizará el depósito por rotación de sustrato.

Esta mezcla consiste de una solución de 13.3 mg del polímero Poly (3-hexylthiophene-2, 5diyl) con una pureza de 99.995% que funciona como semiconductor tipo n (P3HT) y 6.7 mg del fullereno Phenyl-C61-butyric acid methyl ester con una pureza de 99.5 % como polímero semiconductor tipo p (PCBM) diluidos en 1 ml de 1,2-Diclorobenceno en proporciones y concentraciones 2:1 de P3HT:PCBM. Una vez realizada la mezcla se coloca sobre una parrilla con agitador magnético a una temperatura de 70°C durante varias horas hasta obtener la viscosidad necesaria para el crecimiento de las películas.

Las películas depositadas se sometieron a un tratamiento térmico, el cual consiste en introducir los sustratos en una mufla y calentarlas a una temperatura de 170°C

por una hora, y luego se dejará enfriarlos de manera controlada hasta la temperatura ambiente (Figura 14).

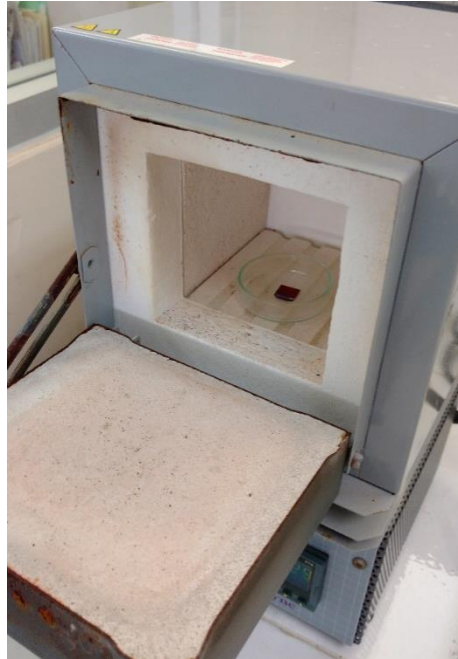


Figura 14. Mufla de Laboratorio de materiales de FIUADY.

3.4 Capa transportadora de huecos y contacto posterior

Para el crecimiento de las películas delgadas de trióxido de molibdeno y el contacto de Ag fueron depositadas por RF Sputtering, la cámara alcanzó una presión de vacío de 7.3 mTorr usando la bomba mecánica. La presión alcanzada en la cámara utilizando la bomba turbo molecular fue de 4.2×10^{-5} Torr.

Se introdujo gas Argón en la cámara a 25 mTorr y se realizó un tiempo de pre sputtering de 5 minutos para la limpieza de la superficie del blanco, para el crecimiento utilizó una presión total en la cámara de 15 mTorr y se varió la presión parcial de Oxígeno-Argón. El tiempo de crecimiento para cada sustrato fue de 5

minutos, como se muestra en la Tabla 4 a una potencia de radio frecuencia de 100 W.

Tabla 4. Valores de presiones parciales de crecimiento.

Muestra	Proporción de Argón (mTorr)	Proporción de Oxígeno (mTorr)
S1	13	2
S2	10	5
S3	7	8
S4	2	11

El contacto posterior de Ag fue crecido a PRF 50 W, con presión de Argón de 5 mTorr y un tiempo de crecimiento de 60 s, al igual que las demás películas, primero se realizó un pre-sputtering para la limpieza del blanco.

Capítulo 4. Resultados

4.1 Películas de óxido de molibdeno

Para la optimización de las películas de trióxido de molibdeno para ser empleadas como capa colectora de huecos en las OSC, se realizaron estudios de la morfología y las propiedades optoelectrónicas, variando la proporción Ar/O₂ y el tiempo de crecimiento.

Mediante microscopia de fuerza atómica se midieron las rugosidades superficiales de las películas de trióxido de molibdeno crecidas por RF Sputtering. En la Figura 15 se muestra una imagen típica de AFM de las películas de trióxido de molibdeno crecidas a 100 W y un tiempo de crecimiento de 5 minutos. Se observa que la superficie es lisa, formada por granos pequeños del orden de las decenas de nanómetros distribuidos homogéneamente. El valor de la rugosidad superficial media fue de 1 nm. Por medio de perfilometría se determinó el espesor de las muestras y con este se calculó la razón de crecimiento de las películas de trióxido de molibdeno crecidas en las condiciones anteriores, siendo este de 2.5 nm/min. El espesor aproximado de las películas crecidas durante 5 minutos fue de 12.5 nm.

El estudio del espesor de las películas de trióxido de molibdeno para ser utilizado como capa transportadora de huecos es importante para la optimización de las propiedades optoelectrónicas del mismo, Chambon y colaboradores. (Chambon et al., 2012) mostraron que los parámetros del dispositivo basados en PIFTBT8:PC₇₁BM permanecieron prácticamente sin cambios cuando el grosor de la

capa MoO_3 estaba en el intervalo de 10-20 nm, mientras que el Voc y FF bajaron cuando el grosor se redujo a 5 nm. Observaron que aumentando el espesor el Voc aumentó de 1,00 V a 1,04 V, y el FF varió entre 41,9% y 50% (Chambon et al., 2012).

Wantz y colaboradores (Chambon et al., 2012) mostraron que el rendimiento general de un dispositivo basado en P3HT: PCBM sólo se vio afectado ligeramente por una variación del espesor MoO_3 de 6 a 22 nm. Se observa que las películas obtenidas se encuentran en el rango deseable de espesor para una óptima colección de los huecos.

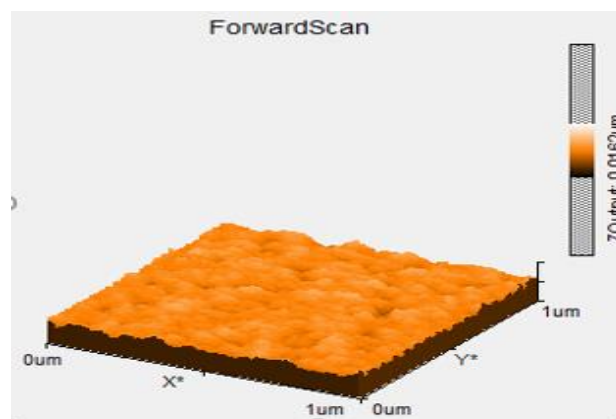


Figura 15. Imagen AFM de película de trióxido de molibdeno.

Mediante espectroscopia UV-VIS se realizaron las mediciones de las películas de trióxido de molibdeno variando las proporciones Ar/O₂. En la Figura 16 se reportan los resultados de las mediciones de las películas.

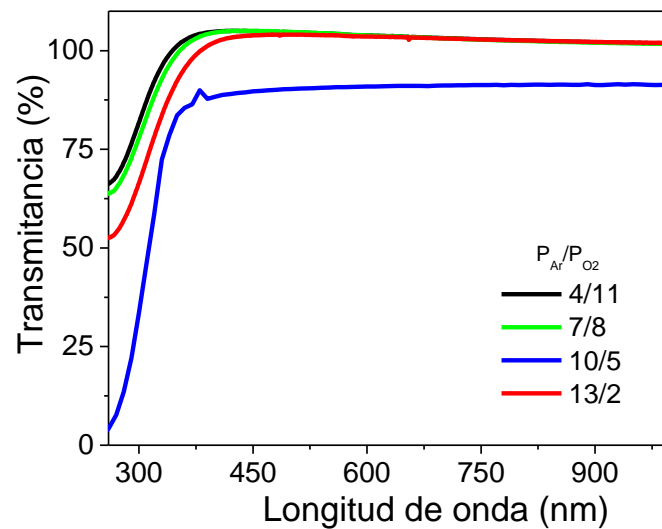


Figura 16. Transmitancia para películas de óxido de molibdeno crecidas con diferentes proporciones de Ar y O₂.

Como se puede observar en la Figura 16, para las proporciones de Ar de 10 mTorr y de O₂ de 5 mTorr se tiene un borde de absorción abrupto que demuestra la mejor cristalinidad de esta muestra. Por lo cual se seleccionó la proporción Ar/O₂=10/5 para realizar crecimiento de las películas variando el tiempo de crecimiento en un rango de 5 a 15 minutos. En la Figura 17 se reportan las transmitancias de las películas crecidas a diferentes tiempos de crecimiento manteniendo constante la proporción Ar/O₂

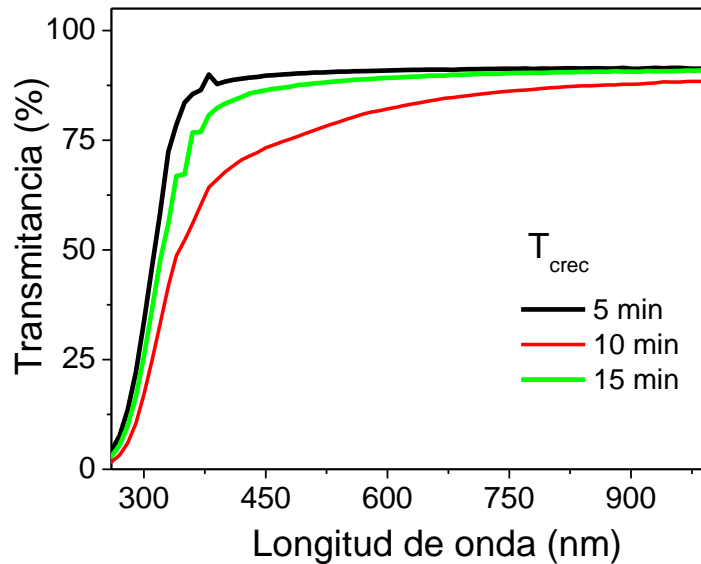


Figura 17. Transmitancia para películas de óxido de molibdeno crecidas variando el tiempo de crecimiento.

Los valores del gap se calcularon usando el método de la primera derivada de la transmitancia con respecto a la longitud de onda, el cual se muestra en la Figura 18. Los valores del borde de absorción óptico para las proporciones de $P_{Ar}/P_{O_2}=10/5$ son similares a los reportados por Nirupama y colaboradores (Nirupama, Gunasekhar, Bojja, & Uthanna, 2010), para longitudes de onda cercanos a los 320 nm que corresponden a valores de gap de 4.01 eV. Gretener y colaboradores (Gretener et al., 2013) reportaron valores de gap aproximados de 3.9 eV los cuales son cercanos a los obtenidos en este trabajo.

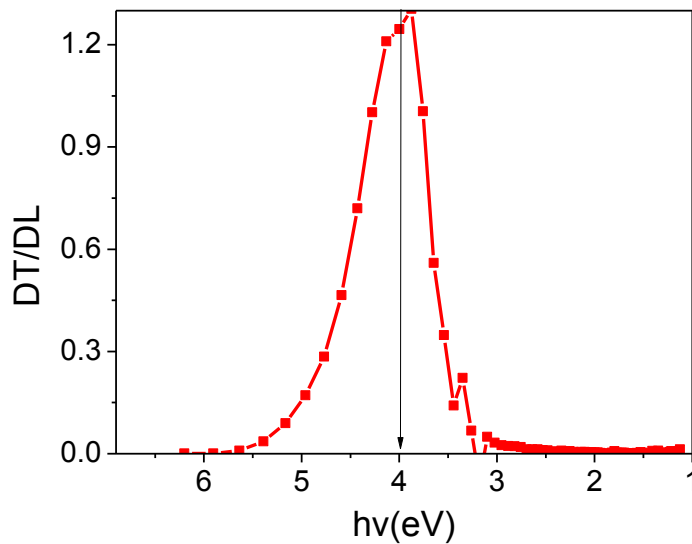


Figura 18. Gráfico de la primera derivada en función de la energía para la obtención del gap óptico para la película MoO₃ crecida con RF sputtering.

Estos valores de gap están asociados a la fase estequiométrica del MoO₃, que es la idónea para la capa transportadora de huecos en las celdas solares orgánicas P3TH:PCBM.

4.2 Películas de Ag

Para optimizar el contacto de Ag de las celdas se estudiaron los espesores y las propiedades eléctricas de las películas crecidas por RF sputtering. En la Tabla 5 se reportan los parámetros usados para el crecimiento de la Ag.

Tabla 5. Parámetros de crecimiento del contacto posterior de Ag.

Blanco	Potencia RF (W)	DC Bias (V)	P _{Ar} (mTorr)
Ag (99% pureza)	50	343 V	5

Los espesores y los tiempos de crecimiento, así como las resistividades eléctricas obtenidas se reportan en la Tabla 6. La razón de crecimiento fue de 0.71 nm/s. Para los tiempos de crecimiento empleados que variaron de 37 a 59 s, se obtienen espesores en el rango de 26 a 43 nm con resistividades en el orden de $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ a 300 K. Se seleccionaron los parámetros de la película de Ag con un tiempo de crecimiento de 60 s debido a que esta presenta un espesor adecuado para ser usado como contacto posterior de las celdas solares. Ulrich y colaboradores (Ulrich, Pflug, Schiffmann, & Szyszka, 2008) reportaron las propiedades eléctricas de películas de Ag variando los espesores en el rango de 7 a 40 nm obteniendo valores de resistividad en el orden de $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, los cuales corresponden a los obtenidos en este trabajo.

Tabla 6. Parámetros de crecimiento, espesores y resistividades de películas de Ag.

MUESTRA	TIEMPO DE CRECIMIENTO (s)	ESPESOR (nm)	RESISTIVIDAD ($\Omega \cdot \text{cm}$) a 300 K
Ag1	37	26	1.157E-5
Ag2	45	32	1.661E-5
Ag3	52	38	1.11E-5
Ag4	59	43	2.185E-5

4.3 Películas de P3TH:PBCM

Se han realizado 8 experimentos de crecimiento de celdas solares orgánicas los cuales consisten en crecer celdas sin y con la película de trióxido de molibdeno para realizar la comparación y comprobar si hay una mejora.

Mediante la microscopia de fuerza atómica se midieron las rugosidades de las películas orgánicas depositadas por spin coating para obtener la rugosidad superficial y si estas presentan homogeneidad.

Las películas orgánicas no presentaron homogeneidad y además tienen baja repetitividad en las características superficiales. Las rugosidades medias variaron en el rango de 10 a 35 nm. En la Figura 19 se observa una imagen típica de AFM de una película orgánica depositada por spin coating.

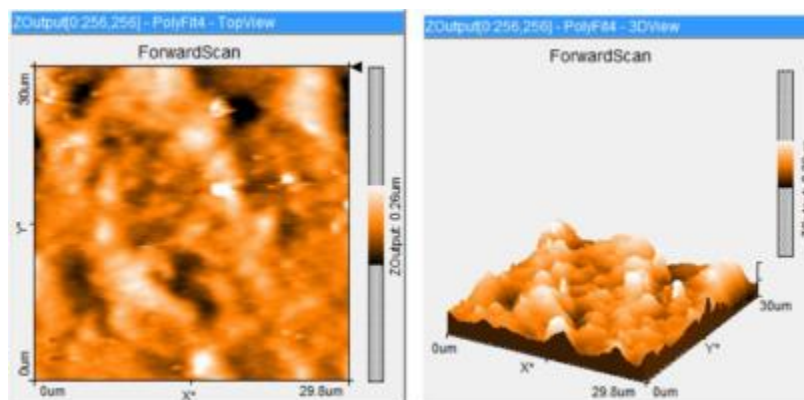


Figura 19. Imagen de AFM de películas orgánicas P3HT:PCBM depositada por spin coating.

Se empleó el simulador solar del laboratorio de materiales para medir las curvas I-V de las celdas sin la película de trióxido de molibdeno y con la película, en la Tabla 7 se presentan las características de las muestras.

Tabla 7. Caracterización eléctrica de las celdas solares orgánicas.

Celda	Sin MoO ₃	Con MoO ₃
Jsc (mA/cm ²)	1.7	1.9
Voc (V)	0.054	0.115
FF (%)	25.31	25.76
R at Voc (Ω cm ²)	39.15	463.85
R at Isc (Ω cm ²)	44.89	507.96
Eficiencia (%)	0.02	0.06
Área (cm ²)	0.78	0.126

Como se puede observar en la Tabla 8, en las celdas obtenidas utilizando el trióxido de molibdeno se presentó una mejora en las características eléctricas. Aumentaron los valores de J_{sc} , V_{oc} , el factor de llenado y la eficiencia, así como la resistencia de V_{oc} , por lo que se puede afirmar que el trióxido de molibdeno mejora a la recolección de los huecos en la juntura.

En la Figura 20 se muestra la imagen AFM de las películas de P3HT:PBCM depositada por spin coating y una proporción 2:1 de la mezcla activa. Las películas de P3HT:PBCM presentaron una rugosidad superficial media de 20 nm.

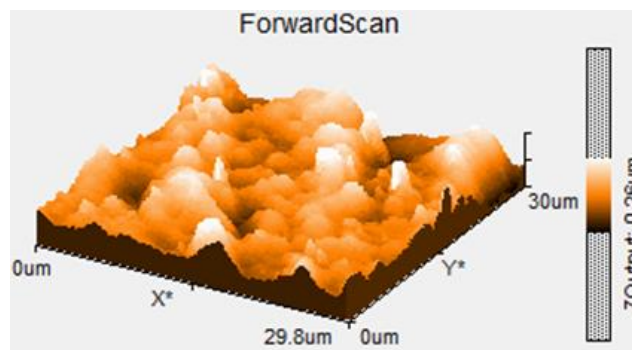
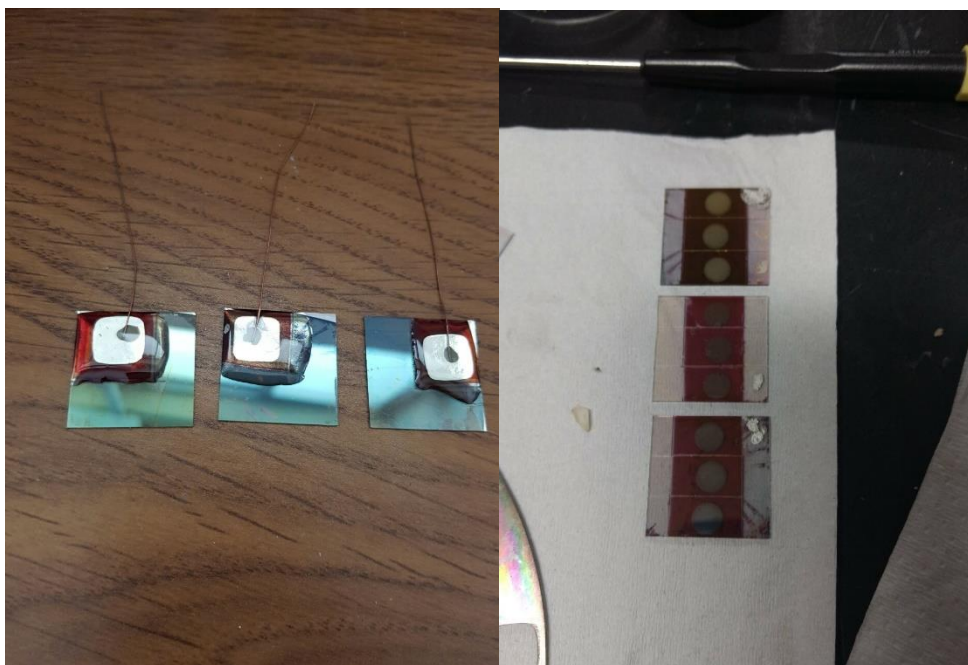


Figura 20. Imagen AFM de la película de P3HT:PBCM depositada por spin coating.

No fue posible realizar las mediciones de eficiencia cuántica externa debido al método destructivo empleado para la medición de las curvas de corriente en función del voltaje.

Aunque aún no se han obtenido valores superiores a las reportadas por David Canto (Canto, 2016), se ha logrado optimizar el método de crecimiento de las celdas

solares con la implementación de un portasustrato para crecer 3 celdas simultáneamente. En la Figura 21 se observa la diferencia entre las celdas crecidas con el portasustrato para una celda individual y las celdas crecidas con el portasustrato para crecer 3 simultáneamente.



a)

b)

Figura 21. a) Celdas solares con portasustrato individual, b) celdas solares crecidas con el portasustrato para crecimientos simultáneos

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron películas de MoO₃ variando proporción Ar/O₂, los mejores resultados son para P_{total}=15 mTorr y Ar/O₂=10/5, comportamientos ópticos que corresponden al MoO₃ estequiométrico.

Se optimizó el contacto posterior de Ag, los mejores resultados fueron para películas de 43 nm de espesor con valores de resistividad de $2.185 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ a 300 K.

Al integrar las películas de MoO₃ en las celdas solares orgánicas ITO/AZO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag se obtuvieron celdas con efecto fotovoltaico y eficiencias de 0.06%, estos valores resultaron superiores a las celdas solares sin el MoO₃.

Durante el trabajo, se logró optimizar el método de crecimiento de las celdas solares con la implementación de un portasustrato con el cual se pueden crecer 3 celdas simultáneamente.

Trabajo futuro

Mejoras en la colocación de los contactos eléctricos a la celda finalizada. La metodología empleada actualmente (pintura de Ag con solvente orgánico) degrada la celda.

Diseño de sistema para medición de curvas I-V y EQE.

Referencias bibliográficas

- Canto, D. (2016, February 2). *Estudio del efecto de la concentración de fullerenos en la estructura P3HT:PCBM para aplicaciones en celdas solares orgánicas. Universidad Autónoma de Yucatán.*
- Chambon, S., Derue, L., Lahaye, M., Pavageau, B., Hirsch, L., & Wantz, G. (2012). MoO₃ Thickness, Thermal Annealing and Solvent Annealing Effects on Inverted and Direct Polymer Photovoltaic Solar Cells. *Materials* .
<https://doi.org/10.3390/ma5122521>
- Chen, S., Zhao, Y., Cheng, G., Li, J., Liu, C., Zhao, Z., ... Liu, S. (2006). Improved light outcoupling for phosphorescent top-emitting organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 88(15), 153517.
<https://doi.org/10.1063/1.2190274>
- Dyakonov, C. D. and V. (2010). Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 73(9), 96401. Retrieved from
<http://stacks.iop.org/0034-4885/73/i=9/a=096401>
- Geens, W., Aernouts, T., Poortmans, J., & Hadziioannou, G. (2002). *Organic co-evaporated films of a PPV-pentamer and C60: Model systems for donor/acceptor polymer blends. Thin Solid Films* (Vol. 403).
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01585-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01585-1)
- Ghosh, A. K., & Feng, T. (1978). Merocyanine organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 49(12), 5982–5989. <https://doi.org/10.1063/1.324566>
- Girtan, M., & Rusu, M. (2010). Role of ITO and PEDOT:PSS in stability/degradation of polymer:fullerene bulk heterojunctions solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(3), 446–450.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.10.026>
- Granstrom, M., Petritsch, K., Arias, A. C., Lux, A., Andersson, M. R., & Friend, R. H. (1998). Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, 395(6699), 257–260. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/26183>
- Gretener, C., Perrenoud, J., Kranz, L., Baechler, C., Yoon, S., Romanyuk, Y. E., ... Tiwari, A. N. (2013). Development of MoO_x thin films as back contact buffer for CdTe solar cells in substrate configuration. *Thin Solid Films*, 535, 197.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.110>

- Hammond, S. R., Meyer, J., Widjonarko, N. E., Ndione, P. F., Sigdel, A. K., Garcia, A., ... Olson, D. C. (2012). Low-temperature, solution-processed molybdenum oxide hole-collection layer for organic photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry*, *22*(7), 3249–3254. <https://doi.org/10.1039/C2JM14911G>
- Hiramoto, M., Fujiwara, H., & Yokoyama, M. (1991). Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Applied Physics Letters*, *58*(10), 1062–1064. <https://doi.org/10.1063/1.104423>
- Hiramoto, M., Suezaki, M., & Yokoyama, M. (1990). Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell. *Chemistry Letters*, *19*(3), 327–330. <https://doi.org/10.1246/cl.1990.327>
- Karg, S., Riess, W., Dyakonov, V., & Schwoerer, M. (1993). Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes. *Synthetic Metals*, *54*(1), 427–433. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)91088-J](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)91088-J)
- Kim, D. Y., Subbiah, J., Sarasqueta, G., So, F., Ding, H., Irfan, & Gao, Y. (2009). The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, *95*(9), 93304. <https://doi.org/10.1063/1.3220064>
- Kim, J. B., Kim, C. S., Kim, Y. S., & Loo, Y.-L. (2009). Oxidation of silver electrodes induces transition from conventional to inverted photovoltaic characteristics in polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, *95*(18), 183301. <https://doi.org/10.1063/1.3257361>
- Kohlstädt, M., Grein, M., Reinecke, P., Kroyer, T., Zimmermann, B., & Würfel, U. (2013). Inverted ITO- and PEDOT:PSS-free polymer solar cells with high power conversion efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *117*(Supplement C), 98–102. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.023>
- Krüger, J., Plass, R., Cevey, L., Piccirelli, M., Grätzel, M., & Bach, U. (2001). High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. *Applied Physics Letters*, *79*(13), 2085–2087. <https://doi.org/10.1063/1.1406148>

- Masson, G., Orland, S., & Reking, M. (2014). *Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018*. Retrieved from <https://resources.solarbusinesshub.com>
- Morel, D. L., Ghosh, A. K., Feng, T., Stogryn, E. L., Purwin, P. E., Shaw, R. F., & Fishman, C. (1978). High-efficiency organic solar cells. *Applied Physics Letters*, *32*(8), 495–497. <https://doi.org/10.1063/1.90099>
- Nelson, J. (2011). Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Materials Today*, *14*(10), 462–470. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70210-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70210-3)
- Nirupama, V., Gunasekhar, K., Bojja, S., & Uthanna, S. (2010). *Effect of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of dc reactive magnetron sputtered molybdenum oxide films*. *Current Applied Physics - CURR APPL PHYS* (Vol. 10). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.06.005>
- Peumans, P., & Forrest, S. R. (2001). Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, *79*(1), 126–128. <https://doi.org/10.1063/1.1384001>
- Servaites, J. D., Ratner, M. A., & Marks, T. J. (2011). Organic solar cells: A new look at traditional models. *Energy & Environmental Science*, *4*(11), 4410–4422. <https://doi.org/10.1039/C1EE01663F>
- Shaheen, S. E., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T., & Hummelen, J. C. (2001). 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, *78*(6), 841–843. <https://doi.org/10.1063/1.1345834>
- Spanggaard, H., & Krebs, F. C. (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *83*(2), 125–146. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.021>
- Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, *48*(2), 183–185. <https://doi.org/10.1063/1.96937>
- Tao, C., Ruan, S., Xie, G., Kong, X., Shen, L., Meng, F., ... Chen, W. (2009). Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, *94*(4), 43311. <https://doi.org/10.1063/1.3076134>
- Tao, C., Ruan, S., Zhang, X., Xie, G., Shen, L., Kong, X., ... Chen, W. (2008).

- Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO₃ buffer layer. *Applied Physics Letters*, 93(19), 193307. <https://doi.org/10.1063/1.3026741>
- Thurm, M. (2010). Organic Solar Cells: Advantages, Possibilities and Limits of Bulk heterojunction solar cells. *Sustainability Marketing and Innovation*, 32(8), 495–497.
- Ulrich, S., Pflug, A., Schiffmann, K., & Szyszka, B. (2008). Optical modeling and XRR/AFM characterization of highly conductive thin Ag layers. *Physica Status Solidi (c)*, 5(5), 1235–1239. <https://doi.org/10.1002/pssc.200777870>
- Zhao, D. W., Tan, S. T., Ke, L., Liu, P., Kyaw, A. K. K., Sun, X. W., ... Kwong, D. L. (2010). Optimization of an inverted organic solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(6), 985–991. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.010>
- Zhao, X. F. and G. F. and P. Q. and N. S. and N. L. and Q. Z. and F. C. and L. Y. and X. (2011). Deposition temperature effect of RF magnetron sputtered molybdenum oxide films on the power conversion efficiency of bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(4), 45101. Retrieved from <http://stacks.iop.org/0022-3727/44/i=4/a=045101>