



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial**

Optimización de Técnicas de Impresión para la Fabricación de Células Solares Orgánicas.

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES

Autor: Juan Alberto González Vidal
Directores: Antonio Urbina Yeregui
Javier Padilla Martínez

Cartagena, 23 de septiembre de 2015



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**



"Todos somos ignorantes, sin embargo, no todos ignoramos las mismas cosas"

(Albert Einstein)

A mis directores de T.F.M.: Javi Padilla, Antonio Urbina, y aunque no aparezca como tal, José Abad. Gracias por las directrices, guías, ayuda y paciencia en el laboratorio. Siempre es un placer trabajar con personas a las que les motiva su trabajo y son capaces de transmitirlo a los demás.

A mi familia, pero sobre todo a mi madre, Pepita, y a mi hermano, José Carlos. Gracias por la "santa e infinita" paciencia que me habéis tenido durante este año y por todos esos consejos que me habéis dado.

Y finalmente, a mí mismo. Por demostrarme que soy capaz de trabajar y estudiar a la vez sin dejar ninguna cosa de lado y sacando unas notas extraordinarias, manteniéndome fiel a mis principios y teniendo siempre en mente que no es necesario pisar a los demás para alcanzar el éxito.

"Ten siempre sueños en la recámara, no sea que un día los cumplas todos y luego, no sepas qué hacer con tu vida"

(Juan Alberto González Vidal)



Índice

1.	Introducción	1
1.1.	Historia de la Fotovoltaica	2
1.2.	Fotovoltaica en el Sector Energético Mundial	3
2.	Objetivos	6
3.	Células Solares	7
3.1.	Célula Solar Orgánica. Comparativa con Células Inorgánicas	7
3.2.	Principio de Funcionamiento de las OSCs	9
3.2.1.	Circuito Equivalente de una Célula Solar	11
3.2.2.	Parámetros Característicos de una Célula Solar	13
3.3.	Geometría de las OSC	14
3.3.1.	Uniones Simples.....	15
3.3.2.	Heterounión o Unión Bicapa.....	16
3.3.3.	Heterounión Dispersa.....	17
3.3.4.	Células Tándem.....	18
3.3.5.	Células Invertidas.....	19
4.	Fabricación de Células Solares Orgánicas	21
4.1.	Materiales.....	21
4.1.1.	ITO (Óxido de Indio-Estaño)	21
4.1.2.	PEDOT:PSS	22
4.1.3.	P3HT:PCBM	23
4.2.	Métodos de Fabricación	24
4.2.1.	Spin Coating.....	25
4.2.2.	Spray Coating.....	26
4.2.3.	Doctor Blading	28
4.2.4.	Técnicas Roll to Roll (R2R).....	29
4.3.	Equipos.....	30
4.3.1.	Spin Coater.....	30
4.3.2.	Aerógrafo	31
4.3.3.	Fresadora.....	32
5.	Proceso Experimental.....	33
5.1.	Proceso de Limpieza	33
5.2.	Preparación de la Capa Activa y del ZnO	35
5.2.1.	Capa Activa.....	35



5.2.2. Capa de Óxido Metálico.....	36
5.3. Deposición de las distintas Capas	37
5.3.1. Capa de PEDOT:PSS (Célula Estándar)	37
5.3.2. Capa de ZnO (Célula Invertida)	40
5.3.3. Capa Activa	42
5.4. Evaporación de los contactos metálicos.....	46
5.5. Adquisición de Datos	49
6. Análisis y Discusión de Resultados	51
6.1. Resultados para Célula Normal por Spin Coating.....	52
6.1.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia.....	53
6.1.2. Fill Factor (FF)	54
6.1.3. PCE	54
6.2. Resultados para Célula Normal por Spray	55
6.2.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia.....	56
6.2.2. Fill Factor (FF)	57
6.2.3. PCE	57
6.2.4. Influencia del Annealing	58
6.3. Resultados para Célula Invertida por Spray	59
6.3.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia.....	60
6.3.2. Fill Factor (FF)	61
6.3.3. PCE	61
6.3.4. Tiempo de Degradación	62
6.3.5. Conservación en Oscuridad.....	63
6.4. Resultados para Célula Invertida por Blade	64
6.4.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia.....	65
6.4.2. Fill Factor (FF)	66
6.4.3. PCE	66
6.5. Comparativa de Resultados de los Métodos Estudiados	67
6.5.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia.....	67
6.5.2. Fill Factor (FF)	69
6.5.3. PCE	69
6.6. Eficiencia del Proceso de Fabricación.....	70
7. Conclusiones	72
8. Bibliografía.....	75



Listado de Abreviaturas.

AM	Masa de Aire (Air Mass)
BHJ	Heterounión Dispersa (Bulk Heterojunction)
C.A.	Volumen de disolución empleado para la deposición de Capa Activa
CB	Banda de Conducción (Conduction Band)
CSP	Energía Solar de Concentración (Concentrated Solar Power)
d	Espesor de capa
E_g	Gap de Energía (Band Gap Energy)
EQE	Eficiencia Cuántica Externa (External Quantum Efficiency)
FF	Factor de Llenado (Fill Factor)
G	Irradiancia
GHG	Gases de Efecto Invernadero (Greenhouse Gases)
HOMO	Orbital Ocupado de Mayor Energía (Highest Occupied Molecular Orbital)
I_D	Corriente de Saturación del diodo
I_L	Corriente de Corto Circuito (Short Circuit Current)
I_{mpp}	Intensidad de corriente en el punto de máxima potencia
IP	Potencial de Ionización (Ionisation Potential)
IQE	Eficiencia Cuántica Externa (Internal Quantum Efficiency)
I_{sc}	Corriente de Corto Circuito (Short Circuit Current)
IOSC	Célula Solar Orgánica Invertida (Inverted Organic Solar Cell)
ITO	Óxido de indio – estaño (Indium–tin-oxide)
J	Densidad de Corriente (Current Density) (mA/cm^2)
J_{sc}	Densidad de Corriente de Corto Circuito (Short Circuit Current Density)
k	Constante empírica para determinar el espesor de capa en Spin Coating
k_B	Constante de Boltzman = $1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
LED	Diodo Emisor de Luz
LUMO	Orbital Libre de Menor Energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
mpp	Punto de Máxima Potencia
n	Factor de Idealidad del diodo
OSC	Células Solares Orgánicas (Organic Solar Cells)
PCE	Eficiencia (Power Conversion Efficiency)
PR	Performance Ratio
PV	Fotovoltaica
q	Carga de un electrón = $1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
R2R	Roll to roll
R_p	Resistencia paralelo
R_s	Resistencia serie
STC	Condiciones Estándar (Standard Test Conditions)
T	Temperatura en Kelvin
VB	Banda de Valencia (Balance Band)
V_{oc}	Tensión a Circuito Abierto (Open Circuit Voltage)
V_{mpp}	Tensión en el punto de máxima potencia.



CARACTERES GRIEGOS

α	Cte. Empírica $\approx 0,5$
Φ	Función de trabajo
χ	Afinidad del electrón
η	Eficiencia o PCE
ω	Velocidad angular



Listado de Figuras.

Figura 1. Eficiencias obtenidas en diferentes sistemas fotovoltaicos (2015). (Fuente: ¹)	1
Figura 2. Precio del Petróleo. (Perspectiva Histórica 2015). (Fuente: BP, NBER/Federal Reserve Bank of St. Louis).....	3
Figura 3. Ranking normalizado en la producción de energía.	5
Figura 4. Célula Solar Orgánica	7
Figura 5. Molécula de polímero con enlace tipo π . (Fuente: ¹⁵).....	8
Figura 6. Dispositivo LED (izquierda) vs Dispositivo fotovoltaico (derecha).....	9
Figura 7. Niveles de Energía en una OSC	10
Figura 8. Niveles de energía según el tipo de electrodo.....	10
Figura 9. (a) Circuito célula ideal. (b) Circuito célula real.....	12
Figura 10. (a) Curva I-V del diodo en oscuridad y célula bajo condiciones de iluminación. (b) Punto de máxima potencia definido por $I_{m\acute{a}x}$ y $V_{m\acute{a}x}$	12
Figura 11. Geometría estándar e invertida dependiendo del número de capas y del lado de la iluminación, donde se muestra también el flujo de electrones.	14
Figura 12. Niveles de energía de los distintos componentes de una célula solar orgánica para geometría estándar y para geometría invertida.	15
Figura 13. Estructura de Capa Activa Simple	16
Figura 14. (a) Diagrama de bandas de energía en unión mixta donante-aceptor. (b) Estructura bicapa.	16
Figura 15. (a) Transporte de huecos y electrones en BHJ. (b) Célula con estructura de unión dispersa.	17
Figura 16. OSC tipo tándem normal.....	18
Figura 17. Estructura de una IOSC. (Fuente: ²⁵)	19
Figura 18. Capas de la estructura de una OSC standard.....	21
Figura 19. Estructura ITO.....	21
Figura 20. Estructura química del PEDOT:PSS.....	22
Figura 21. Estructura química P3HT (izq.). Estructura química PCBM (dcha.).....	23
Figura 22. Estructura química P3HT	24
Figura 23. Estructura química PCBM	24
Figura 24. Proceso Spin Coating	25
Figura 25. Ejemplos de capas mal depositadas. (Fuente: ³⁵).....	26
Figura 26. Capas depositadas por Spray Coating	28



Figura 27. Ilustración esquemática de la técnica doctor blading.....	28
Figura 28. Esquema de funcionamiento técnicas R2R.....	29
Figura 29. Spin Coater, Modelo SCS-G3P-8	30
Figura 30. Aerógrafo Iwata – HP-C Plus JAPAN KH.	31
Figura 31. Partes de un aerógrafo (Fuente: Fyoryi).....	31
Figura 32. Fresadora CNC HIGH-Z S-400	32
Figura 33. Sustrato con ITO	33
Figura 34. Sustrato a recubrir con cinta adhesiva.....	33
Figura 35. Limpieza de ITO con disolución ácida.	34
Figura 36. Sustrato limpio de ITO en su parte derecha.....	34
Figura 37. Baño por ultrasonidos	34
Figura 38. Capa activa calentándose a 60°C.....	35
Figura 39. Disolución de ZnO	36
Figura 40. Proceso de deposición de PEDOT:PSS (unidades en mm).....	37
Figura 41. Spin coater SCS G3P-8	38
Figura 42. Capa de PEDOT:PSS por spray	39
Figura 43. Dimensiones de limpieza del PEDOT:PSS.....	40
Figura 44. Proceso de deposición de ZnO (unidades en mm).	40
Figura 45. Dimensiones de limpieza del ZnO	41
Figura 46. (a) Deposición de C.A. para célula normal. (b) Deposición de C.A. para célula invertida.	42
Figura 47. Aerógrafo	44
Figura 48. Sustrato tras la deposición por Blade Coating.	45
Figura 49. Limpieza de C.A. (a) Célula Estándar. (b) Célula Invertida.....	45
Figura 50. Filamento de Tungsteno con hilos metálicos situado en la cámara de vacío.46	
Figura 51. Placa con sustratos in situ.	47
Figura 52. Controlador PFEIFFER.....	47
Figura 53. Fuente de Tensión e Intensidad.....	48
Figura 54. Evaporación de contactos metálicos.	48
Figura 55. Célula Invertida tras la evaporación de los contactos metálicos.....	49
Figura 56. Simulador Solar (ABET Technologies Sun 2000).....	49
Figura 57. Proceso de Fabricación de una Célula Normal	50



Figura 58. Proceso de Fabricación de una Célula Invertida.	50
Figura 59. Células Solares Orgánicas.....	50
Figura 60. Esquema de los parámetros estudiados.	51
Figura 61. Voc, Jsc y Punto mpp en células por Spin Coating.	53
Figura 62. FF en células normales por Spin Coating	54
Figura 63. PCE en células normales por Spin Coating.	55
Figura 64. Voc, Jsc y Punto mpp en células normales por Spray.	56
Figura 65. FF en Células Normales por Spray	57
Figura 66. PCE en células Normales por Spray.	57
Figura 67. Influencia del annealing sobre el PCE.	58
Figura 68. Influencia del annealing sobre FF.	59
Figura 69. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia en células Invertidas por Spray.	60
Figura 70. FF en células Invertidas por Spray.....	61
Figura 71. PCE en células Invertidas por Spray.....	61
Figura 72. PCE vs Tiempo de Degradación.	62
Figura 73. FF vs Tiempo de Degradación	63
Figura 74. PCE vs Tiempo de Almacenamiento en Oscuridad.	64
Figura 75. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia en células Invertidas por Blade ($v = 10$ mm/s).....	65
Figura 76. FF en células invertidas por Blade ($v=10$ mm/s)	66
Figura 77. PCE en células invertidas por Blade ($v=10$ mm/s)	66
Figura 78. Comparativa: Voc, Jsc y Punto mpp vs Método de Fabricación.	68
Figura 79. Comparativa: FF vs Método de Fabricación.....	69
Figura 80. Comparativa: PCE vs Método de Fabricación.	69
Figura 81. Ratio de Efectividad en el Proceso de Fabricación.....	71



Listado de Tablas.

Tabla 1. Resumen de la generación de electricidad a partir de combustibles fósiles, nuclear y fuentes renovables. Año 2015 (Fuente: ¹²)	4
Tabla 2. Comportamiento de Células Tándem con doble y triple unión. (Fuente: ²¹)...	19
Tabla 3. Características Spin Coater SCS – G3 P - 8	30
Tabla 4. Características Aerógrafo Iwata – HP-C Plues JAPAN KH.....	31
Tabla 5. Características de la Fresadora CNC HIGH-Z S-400.....	32
Tabla 6. Componentes y cantidades para la elaboración de la Capa Activa.	35
Tabla 7. Componentes y cantidades para la elaboración de ZnO.....	36
Tabla 8. Condiciones de deposición del Isopropanol.	38
Tabla 9. Condiciones de deposición del PEDOT:PSS	38
Tabla 10. Condiciones de deposición del PEDOT:PSS en spray.	39
Tabla 11. Condiciones de deposición del Metoxietanol.....	41
Tabla 12. Condiciones de deposición del ZnO.....	41
Tabla 13. Condiciones de deposición de la Capa Activa mediante Spin Coating.....	43
Tabla 14. Condiciones de deposición de la Capa Activa mediante Spray.	43
Tabla 15. Condiciones de deposición de la Capa Activa mediante Blade Coating.....	44
Tabla 16. Contacto metálico según la estructura de la célula.....	46
Tabla 17. Resultados para células por Spin Coating. (C.A.:120µl).....	52
Tabla 18. Resultados para células normales por Spray. (C.A.:120µl).....	55
Tabla 19. Estudio de la influencia del Annealing en células normales.	58
Tabla 20. Resultados para células invertidas por Spray. (C.A.:60µl).	59
Tabla 21. Resultados para células invertidas por Blade. (C.A.:10µl).	65
Tabla 22. Parámetros característicos para las células con mejor PCE	67
Tabla 23. Eficiencia del proceso de fabricación.....	70



1. Introducción

Las células solares orgánicas (OSC) han atraído una gran atención en los últimos tiempos debido a que presentan un notable potencial a la hora de fabricar a bajo coste módulos solares de plástico con formas flexibles, ligeras, ultra finas, enrollables y plegables. La eficiencia de conversión de energía de las OSC ya sobrepasa el 10%, (ver Figura 1), lo cual es una señal crítica hacia la comercialización porque dichas células ya superan cualquier otro tipo de células solares en términos de velocidad de desarrollo. La mejora de la eficiencia se ha logrado mediante la introducción de lo que se conoce como “heterounión dispersa” que minimiza las limitaciones inherentes a los semiconductores orgánicos reduciendo al mínimo sus caminos de transporte de carga haciendo uniones p-n dispersas efectivas dentro de las películas orgánicas con un grosor en torno a 100-200nm, mil veces menos que una célula típica de silicio. Sin embargo, existen varios obstáculos para la comercialización, incluyendo estabilidad y cuestiones de la vida útil.

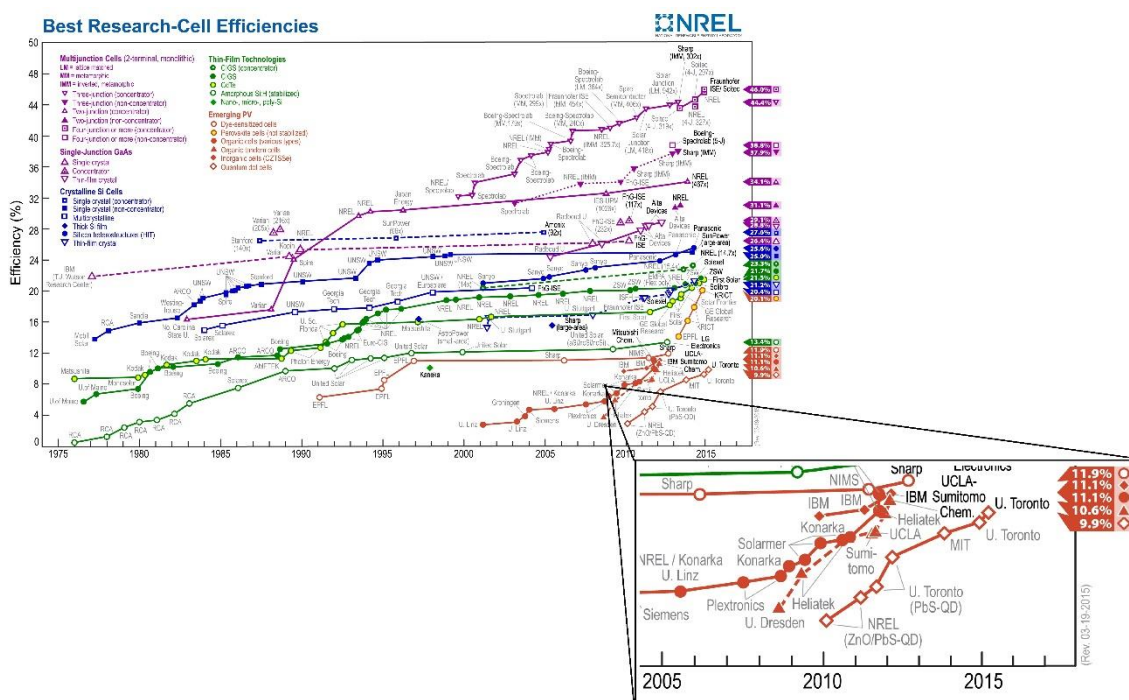


Figura 1. Eficiencias obtenidas en diferentes sistemas fotovoltaicos (2015). (Fuente: ¹)

En 1906 se introdujeron los materiales orgánicos como elementos fotoconductores en la fabricación de células solares debido al potencial que presentan a baja temperatura y en los procesos libres de vacío. De los estudios iniciales que se han realizado a lo largo de la historia, se pueden destacar tres de ellos como hitos, debido a la practicidad con la que se pueden aplicar a los procesos de hoy en día. El primero de ellos se puede identificar como el de fabricación de células solares orgánicas tipo bicapa usando pequeñas moléculas que mostraron una inesperada eficiencia en la conversión de potencia (PCE, ver sección 3.2.2) del 0,9% en aquel momento, aunque presentaba el inconveniente de que los sistemas de vacío aún eran obligatorios para depositar las



capas orgánicas ². El segundo de los trabajos es la invención de las estructuras de heterounión dispersa mediante la mezcla de polímeros conjugados solubles y fullerenos en 1992 ³. El último de los hitos mencionados, publicado por el grupo de Friend en 1995 y más tarde por el de Heeger, se puede establecer como la realización de OSCs con estructura de heterounión dispersa usando polímeros tipo p y tipo n ⁴.

Vistos los resultados anteriores, y el gran avance en investigación y desarrollo que se está realizando en el presente, no es de extrañar que en un futuro no muy lejano, y a pesar de las limitaciones intrínsecas en la eficiencia de las células orgánicas, sea posible lograr que las OSC rivalicen en ciertas aplicaciones con las células solares inorgánicas convencionales, provocando un aumento en su fabricación y uso.

1.1. Historia de la Fotovoltaica

El efecto fotovoltaico fue descubierto en 1839 por Edmund Becquerel, un físico francés que cuando estaba experimentando con platino introducido en electrolitos descubrió que ciertos materiales producían pequeñas cantidades de corriente eléctrica cuando se exponían a la luz. Cuarenta años después de este acontecimiento, William Adams y Richar Day observaron el efecto fotovoltaico en una muestra de selenio situada entre dos electrodos. Veinte años más tarde, Charles Fritts desarrolló el primer dispositivo fotovoltaico con un área relativamente grande, donde cada una de las células estaba compuesta por un electrodo de metal, un semiconductor y un electrodo metálico fino semitransparente para transmitir la luz incidente. Debido a esta limitación, el PCE fue menor del 1%. En los años cincuenta, las células fotovoltaicas mejoraron significativamente, encontrando así su primera aplicación práctica. En 1954, los Laboratorios Bell fabricaron la primera célula fotovoltaica de silicio usando una unión p-n y consiguieron un PCE del 6% ⁵. Debido a este resultado, en 1958, se usaron las células fotovoltaicas por primera vez en un satélite espacial (Vanguard I), y en el mismo periodo comenzó la aparición de células hechas con sulfuro de cadmio, telurio de cadmio... Sin embargo, cada una de estas nuevas tecnologías tenía su propia desventaja, por lo que las células basadas en el Si se reconocieron como las más prometedoras ⁶.

En 1970, las dos crisis del petróleo facilitaron la investigación en la tecnología fotovoltaica, mejorando la actuación de las células. Dichas investigaciones se centraron en el desarrollo físico de los dispositivos y en los procesos tecnológicos ⁷.

También se estudiaron métodos para reducir los costes de producción de las tecnologías de película delgada usando silicio amorfo o silicio microcristalino. Además, durante este período, se llevó a cabo la investigación sobre la estructura en células tipo tándem y la modificación de la banda prohibida en materiales semiconductores para mejorar el PCE ⁸. Sin embargo, en ese momento, la infraestructura para la producción masiva de dispositivos semiconductores no estaba muy avanzada y los costes de producción aún eran altos comparados con los del petróleo, los cuales pueden observarse en la figura 2.

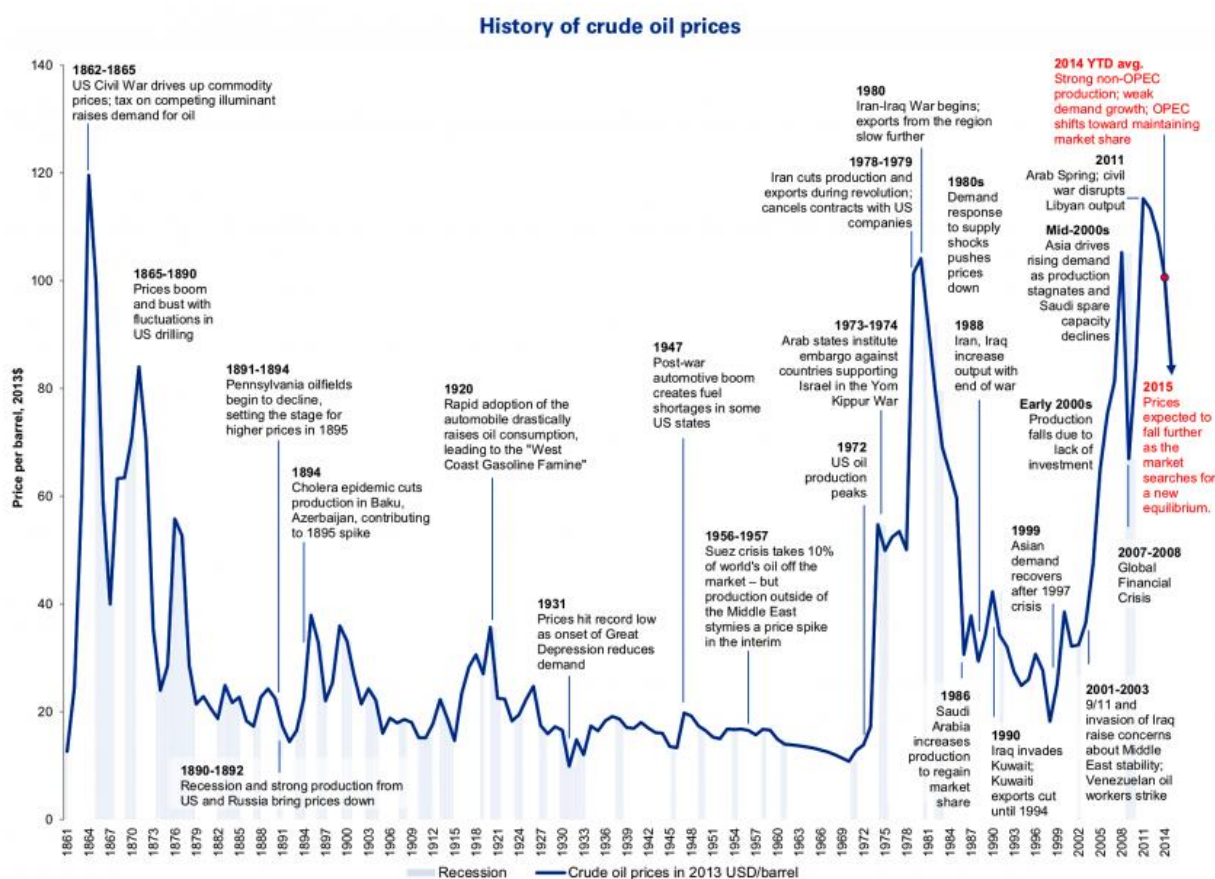


Figura 2. Precio del Petróleo. (Perspectiva Histórica 2015). (Fuente: BP, NBER/Federal Reserve Bank of St. Louis)

En las décadas de los años 1990 y 2000, el interés en la energía fotovoltaica aumentó debido, en gran parte, a la desregularización generalizada en el suministro de energía y a las cuestiones ambientales relacionadas con el calentamiento global que hicieron aumentar el deseo de fuentes de energía alternativas y seguras ⁹.

En este contexto, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, and Hideki Shirakawa ganaron el premio Nobel de química en el año 2000 ¹⁰, por su trabajo de 1977 donde demostraron por primera vez que era posible el transporte de una carga eléctrica en polímeros (plásticos) comportándose éstos como semiconductores orgánicos ¹¹. Su descubrimiento fue realmente sorprendente, ya que puso de relieve el potencial de la transición de la electrónica basada en semiconductores inorgánicos a los orgánicos con unos menores costes de producción y mayor facilidad de procesamiento. Este descubrimiento es el que ha permitido la realización de una investigación más activa en este campo y por el cual se está llevando a cabo este trabajo fin de máster.

1.2. Fotovoltaica en el Sector Energético Mundial

Previo al desarrollo de las tecnologías actuales de generación de energía, la electricidad se producía o en centrales hidroeléctricas o por la combustión de combustibles fósiles en áreas centralizadas. La combustión de combustibles fósiles distribuía electricidad y calor (considerada como subproducto) a los edificios de los alrededores y zonas rurales que no tenían suministro de electricidad. A medida que las



ciudades se volvieron más pobladas, las plantas de energía de combustibles fósiles (principalmente carbón), fueron llevadas a las afueras de las zonas urbanas a causa de las emisiones tan pesadas que afectaban a la salud humana y al medio ambiente. Sin embargo, entre el 10 y el 15% de la electricidad se perdía mientras se transmitía a los usuarios finales, y no era práctico para transmitir el calor residual en grandes distancias. Con el desarrollo de los sistemas de red, la electricidad podía ser entregada a las ciudades y a las áreas rurales más eficientemente. Por entonces, se llegó al consenso general de que la generación central era más eficiente que la producción descentralizada. En el mundo de hoy en día, hay un interés significativo en la producción de electricidad de un modo limpio, barato y eficiente para ambos sistemas de generación de energía, centralizado y descentralizado. La tabla siguiente resume la generación de energía anual actual, factores de capacidad, potenciales de mitigación, requerimientos energéticos, emisiones de CO₂ y costes de generación de electricidad de las tecnologías disponibles.

Source of energy	Annual generation (TWh/y)	Capacity factor (%)	Mitigation potential (GtCO ₂)	Energy requirements (kW h th /kW h ^{el})	CO ₂ emissions (g/kW h)	Production cost (US\$/kW h)
Coal	7755	70-90	N/A	2.6-3.5	900-1200	3-6
Oil	1096	60-90	N/A	2.6-3.5	700-1200	3-6
Gas	3807	55-65	N/A	2-3	450-900	4-6
Nuclear fusion	2793	86	>180	0.12	65-200	3-7
Biomass	240	60	100	2.3-4.2	35-85	3-9
Geothermal	60	70-90	25-500	N/A	20-140	6-8
Hydro (large scale)	3121	41	200-300	0.1	45-200	4-10
Hydro (small scale)	250	50	150	N/A	45	4-20
Ocean	5	20-30	300	0.2	150	15-25
Solar (PV)	12	15	25-200	0.4-1	40-200	10-20
Solar (CSP)	1	20-40	25-200	0.3	50-90	15-25
Wind	260	24.5	450-500	0.05	65-80	3-7

Tabla 1. Resumen de la generación de electricidad a partir de combustibles fósiles, nuclear y fuentes renovables. Año 2015 (Fuente: ¹²)

Aquí, el factor de capacidad indica la relación real de producción durante un período de tiempo (normalmente un año) y la producción teórica que se obtendría si la unidad estuviera operando ininterrumpidamente. Así pues, el factor capacidad esperado en una energía renovable es lógicamente bajo, pues depende de la variabilidad del recurso (solar, viento, etc...) y como se mide sobre 24h, lo lógico es que en fotovoltaica sea, por ejemplo, en torno al 20% (sobre una media de 5-6 horas de sol equivalente en condiciones estándar, STC, al día). Las STC se definen para – irradiancia: 1000W/m², temperatura: 25°C y AM: 1,5 (donde AM se refiere a la masa de aire, el espesor de la atmósfera; en el Ecuador, AM=1, en Europa es aproximadamente 1,5). Por lo tanto, y continuando con lo anterior, un factor capacidad del 20% en energía solar es muy bueno, equivalente a un "performance ratio, PR" o rendimiento, del 90%. Para las renovables, este PR es un mejor factor para medir los rendimientos de la tecnología.



El potencial de mitigación muestra la cantidad de emisiones de CO₂ reducidas por no usar combustibles fósiles. La columna de necesidades energéticas indica la cantidad de energía térmica producida por 1 kWh de electricidad.

En la tabla anterior se advierte como el carbón, el petróleo y el gas tienen una generación y un factor de capacidad elevados, presentando por el contrario unos costes de producción bajos comparados con la nuclear y las renovables a causa del desarrollo en tecnologías de generación eléctrica que se ha realizado basado en combustibles fósiles. No obstante, los combustibles derivados del petróleo tienen las mayores emisiones de CO₂ y los requerimientos de energía más significativos para producir 1kWh usando energía térmica.

Para investigar los datos de energía nuclear y renovables, se ha hecho un ranking en la producción de electricidad que va desde 0 a 10, donde 0 muestra la peor actuación, con la generación anual, el factor de capacidad y la mitigación de potencial más bajos y con requerimientos de energía, emisiones de CO₂ y costes de producción elevados. El 10 se le asignaría a la hipótesis opuesta a la anterior. Los resultados se presentan en la siguiente imagen ¹².

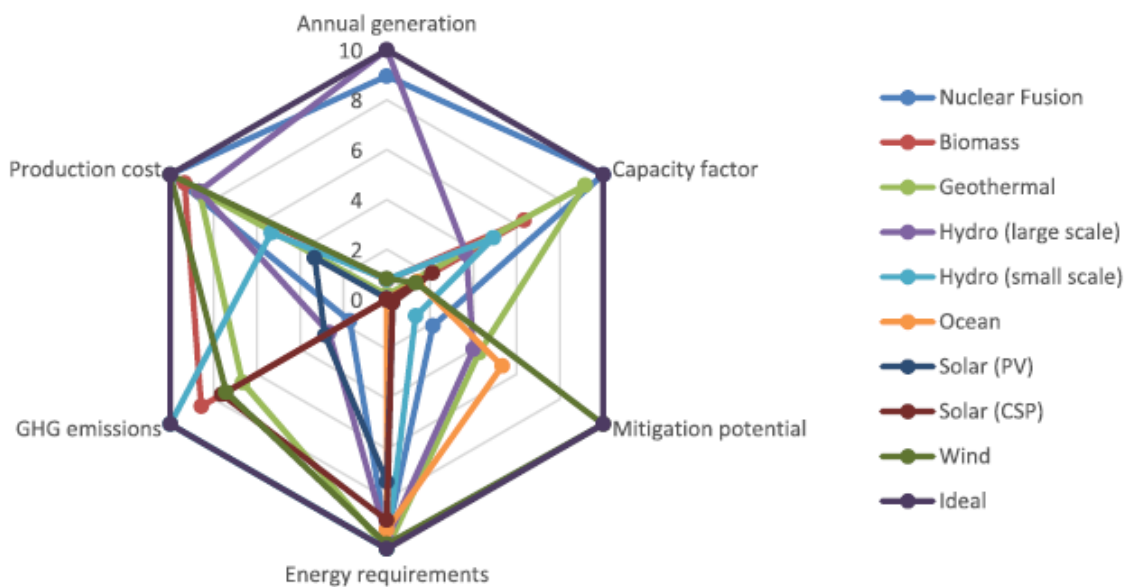


Figura 3. Ranking normalizado en la producción de energía.

Tal y como se aprecia en la ilustración superior, en términos normalizados de generación de energía, la nuclear presenta los resultados más destacados (7,06/10) siendo la energía solar fotovoltaica la que menos (2,3/10), debido sobre todo debe a la elección incorrecta del parámetro "capacity factor" frente al PR, pues de partida la PV ya sale en condiciones de desventaja. Estos resultados ponen de manifiesto que, aunque no es posible conseguir los mismos resultados con las distintas fuentes energéticas debido a la madurez en tecnología que poseen algunas de ellas, sí que es posible seguir mejorando e investigando para lograr unos resultados que eleven la generación anual, el factor de capacidad y la mitigación de potencial y reduzcan los requerimientos de energía, emisiones de CO₂ y costes de producción.



2. Objetivos

El presente trabajo fin de máster se titula: “Optimización de Técnicas de Impresión para la Fabricación de Células Solares Orgánicas”, puesto que ese es su mayor objetivo, lograr la mejora de resultados utilizando distintos métodos de fabricación a los que se van a aplicar diversas variaciones respecto a su forma convencional de aplicación.

El primer paso que nos proponemos es conseguir la fabricación de células solares orgánicas (OSC) con estructura de heterounión dispersa que presenten unos resultados de eficiencia razonables, determinando cuáles son las condiciones que nos llevan a ello para poder reproducirlas a posteriori metódicamente.

Una vez definidas las condiciones de reproducibilidad, el siguiente objetivo será la variación de parámetros en los métodos de fabricación de éstas. Para nuestro trabajo vamos a centrarnos en las técnicas de deposición por spray y doctor blading, las cuales serán descritas en profundidad en apartados posteriores.

Técnica de deposición por Spray

Las variables que podemos estudiar para obtener mejores resultados utilizando esta técnica son:

- Distancia desde la boquilla del aerógrafo al sustrato.
- Capas que pueden ser depositadas sobre el sustrato (PEDOT:PSS, capa activa...) mediante deposición por spray.
- Cantidad de capa activa pulverizada (μl).

Doctor Blading

Las variables que se pueden modificar para lograr la optimización de resultados utilizando esta técnica son:

- Distancia desde la “cuchilla” hasta la superficie del sustrato.
- Velocidad de translación de la base que mueve el sustrato hacia la cuchilla.

Finalmente, se espera poder determinar qué técnica de las estudiadas es la que presenta menor complejidad en la fabricación de las OSC para poder extrapolar los resultados de algún modo a la producción de OSC a gran escala, ya que algunos de los métodos de fabricación actuales no lo permiten a bajo coste.



3. Células Solares

La célula solar es un dispositivo capaz de convertir la energía proveniente de la radiación solar en energía eléctrica. Se puede considerar como un dispositivo con dos terminales que conducen como un diodo en oscuridad y genera un fotovoltaje bajo condiciones de iluminación correctas. Normalmente se trata de un pedazo delgado de material semiconductor de unos 100cm^2 de área. La superficie es tratada para reflejar tan poca luz visible como sea posible. Finalmente, sobre la superficie se evaporan o imprimen, siguiendo siempre un patrón, los contactos metálicos que harán de contactos eléctricos receptores de electrones.

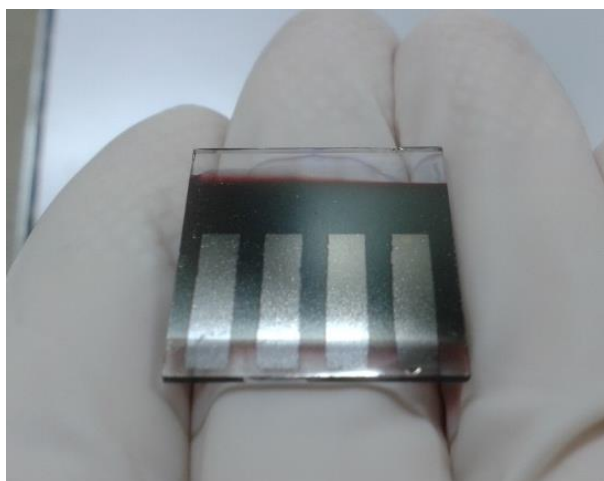


Figura 4. Célula Solar Orgánica

Cuando la luz alcanza este dispositivo, la célula genera un voltaje entre 0,5 y 1V en continua y, en corto circuito, una corriente de unas decenas de miliamperios por cm^2 . Aunque la corriente presenta un valor razonable, la tensión es demasiado pequeña para la mayoría de posibles aplicaciones, razón por la cual se conectan en serie para obtener unos voltajes útiles, dando lugar a los módulos fotovoltaicos ¹³.

3.1. Célula Solar Orgánica. Comparativa con Células Inorgánicas

¿Qué hace que un polímero sea semiconductor? En los polímeros tradicionales los electrones están altamente localizados en torno al eje que une los átomos de carbono (enlaces tipo σ) y requieren una gran energía para ser excitados ($>5\text{ eV}$), lo que resulta en que sean aislantes eléctricos. Los polímeros semiconductores forman parte de los llamados polímeros conjugados, en los cuales se alternan enlaces simples y dobles, provocando una hibridación sp^2 en los orbitales atómicos. Los electrones de los orbitales z , que quedan sin hibridar, forman enlaces tipo π , cuya carga se distribuye en planos paralelos al eje que une los átomos, y está mucho más deslocalizada. Esta deslocalización parcial de la función de onda electrónica viene acompañada de una energía de transición menor, de entre 1 eV y 4 eV (piénsese en el caso de la partícula en un pozo de potencial). Los electrones, sin embargo, no están deslocalizados a lo largo de toda la cadena polimérica (puesto que en la práctica hay defectos estructurales o



químicos) sino solamente a lo largo de varios monómeros. A esta longitud se la conoce como longitud de conjugación. La transición entre el estado π y el estado π^* es la que corresponde en este tipo de materiales al gap óptico y se produce entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) y el orbital molecular de menor energía (LUMO) ¹⁴.

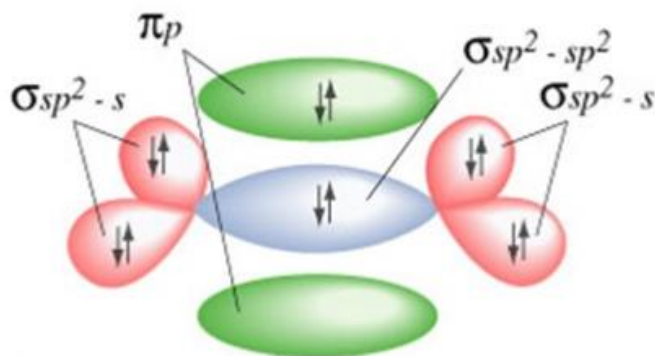


Figura 5. Molécula de polímero con enlace tipo π . (Fuente: ¹⁵)

Entre los candidatos para aplicaciones fotovoltaicas se incluyen las películas de materiales cristalinos y policristalinos, amorfos, o polímeros u oligómeros conjugados y también, cualquiera de las combinaciones de éstos con otros sólidos orgánicos o materiales inorgánicos ¹⁶.

Los materiales orgánicos fotovoltaicos difieren de los semiconductores inorgánicos en los siguientes aspectos:

- Los excitones están fuertemente ligados y no se disocian espontáneamente en pares de cargas. (La disociación requiere una tensión de entrada de 100mV en comparación con los pocos mV necesarios para un material cristalino semiconductor). Esto significa que la generación de portadores no resulta necesariamente de la absorción de luz.
- El transporte de cargas proviene más del movimiento entre estados localizados que del transporte interno en una banda.
- El rango espectral de absorción óptica es relativamente pequeño comparado con el espectro solar.
- Los coeficientes de absorción son elevados (10^7 cm^{-1}) por lo que se pueden conseguir altas densidades en longitudes de onda con valores pico en película de menos de 100nm de espesor.
- Muchos materiales son susceptibles de degradación en presencia de oxígeno o agua.
- Como materiales mono dimensionales, sus propiedades electrónicas y ópticas pueden ser altamente anisótropas. Esto es muy útil a la hora del diseño de dispositivos.

Las primeras dos características se deben al hecho de que las fuerzas de Van der Waals entre moléculas en sólidos orgánicos son débiles comparadas con los enlaces en cristales inorgánicos y más débiles que los enlaces intramoleculares. Como



consecuencia, todos los estados electrónicos están localizados en moléculas unitarias y no forman bandas. La baja movilidad empeora por el alto grado de desorden presente en muchos materiales orgánicos. Además, la mayoría de los sólidos conjugados absorben el color verde y el azul, siendo el rojo y los rayos infrarrojos más difíciles de conseguir. Sin embargo, el ancho de banda de absorción depende del grado de conjugación y del espectro luminoso que se pueda conseguir en las moléculas con tintes conjugados.

Estas propiedades imponen algunas limitaciones a los dispositivos orgánicos fotovoltaicos.

- Es necesario que haya presente una fuerza, como un campo eléctrico, para separar a los excitones generados.
- La movilidad de los portadores limita el espesor de los dispositivos.
- La limitación de absorción de luz sobre el espectro solar limita la fotocorriente.
- La fotocorriente es sensible a la temperatura cuando se produce el transporte de cargas.

3.2. Principio de Funcionamiento de las OSCs

Casi todas las células solares orgánicas tienen una estructura plana dispuesta en capas donde la capa orgánica de absorción de la luz se sitúa entre dos electrodos diferentes. Uno de los electrodos debe ser transparente, o al menos semitransparente. A menudo se suele usar óxido de indio – estaño (ITO), aunque también se puede utilizar una capa delgada de metal. El otro electrodo suele ser aluminio, no obstante, materiales como el calcio, magnesio u oro son también válidos.

Básicamente, el principio de funcionamiento de una célula solar orgánica es inverso al de un diodo emisor de luz (LED) y el desarrollo de ambos está interrelacionado. En la célula fotovoltaica, los electrones se desplazan al electrodo de metal y los huecos al electrodo de ITO, mientras que en un LED los electrodos son introducidos en el electrodo de metal (cátodo), y se recombinan con los huecos introducidos en el electrodo de ITO (ánodo)

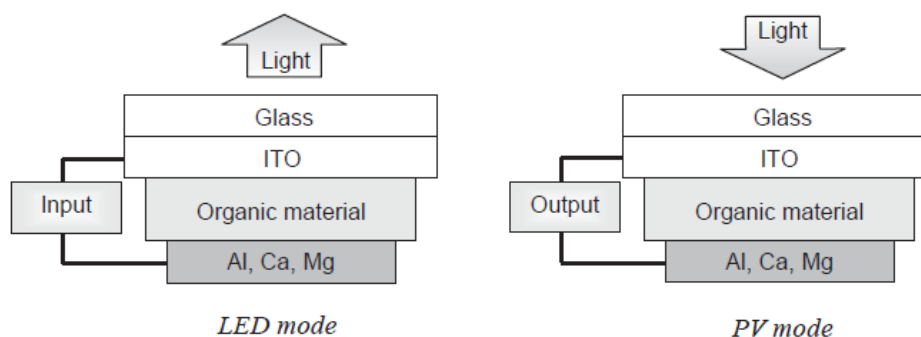


Figura 6. Dispositivo LED (izquierda) vs Dispositivo fotovoltaico (derecha)

Según se observa en la figura 7, en un dispositivo fotovoltaico (PV), cuando la luz es absorbida un electrón promociona desde el orbital molecular de mayor energía (HOMO) hacia el orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO) formando



un excitón. Este proceso debe ser seguido de la disociación del excitón. El electrón debe alcanzar un electrodo mientras el hueco debe alcanzar el otro. Para lograr la separación de la carga es necesario un campo eléctrico que se consigue de la energía de ionización asimétrica (o diferencia entre sus funciones de trabajo) de los electrodos, o de la diferencia entre los niveles HOMO y LUMO de los materiales dadores ya aceptores que conforman la heterounión p-n dispersa. Esta asimetría es la razón por la que el flujo de electrones se ve más favorecido desde el nivel más bajo al más alto del electrodo (polarización directa), un fenómeno que se conoce como rectificación.

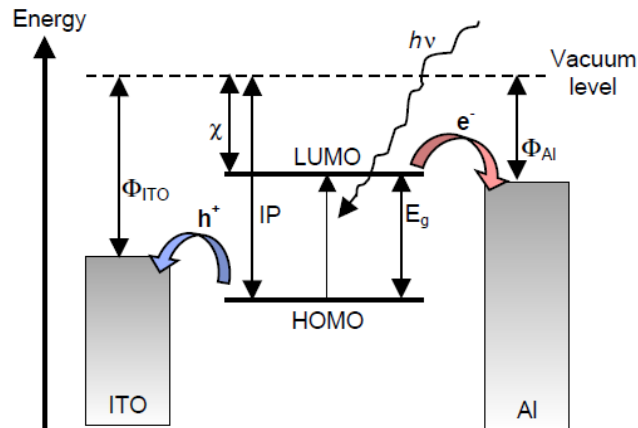


Figura 7. Niveles de Energía en una OSC

En la fase sólida, los HOMOs y LUMOs de las moléculas adyacentes pueden interactuar y formar una banda de conducción (CB) y una banda de valencia (VB) respectivamente. La forma de la CB y de la VB cambia cuando el material orgánico se pone en contacto con los electrodos (ver figura siguiente), dependiendo de la conductividad del polímero y de si los electrodos están conectados o no. Si la célula está cortocircuitada los niveles de Fermi de los electrodos se alinean (B y C) dando lugar a que CB y VB se inclinen. En B, el material es aislante por lo que da un perfil que cambia linealmente a través de la célula. En C, se está utilizando un semiconductor tipo-p (la mayoría de los polímeros son mejores conductores de huecos que de electrones). Así que, si el material es dopado o iluminado se generan entonces portadores de cargas y, debido a las propiedades de conducción del tipo-p, los huecos generados pueden redistribuirse libremente alineando las bandas conforme se aproximan a la función de trabajo (o trabajo de extracción) del electrodo ¹⁷.

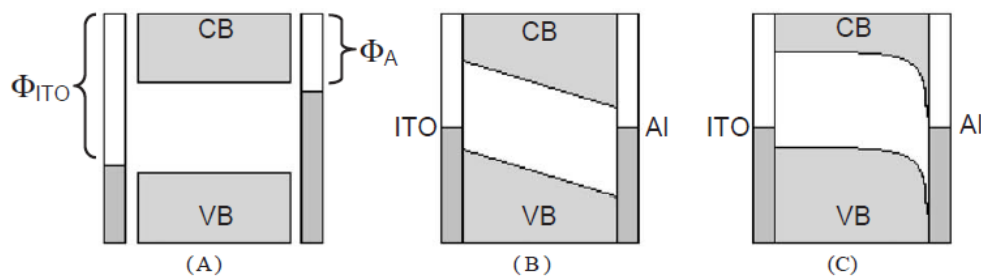


Figura 8. Niveles de energía según el tipo de electrodo.



Por tanto, podemos resumir la generación de electricidad en una célula solar orgánica en los siguientes pasos: (1) se absorbe un fotón en el polímero; (2) el excitón emigra (se difunde) dentro del dominio del polímero hasta que alcanza una interfaz; entonces (3) debido a la distinta afinidad electrónica y a la diferencia energética, el electrón salta dejando el hueco en el polímero, es decir, se produce una transferencia de carga. Una vez se separa el excitón en cargas libres (4), éstas se transportan (5) por dominios de cada uno de los materiales que percolan hasta ser recogidas en los contactos (6). Esta forma de funcionar establece que: se necesitan dos semiconductores para que la célula solar funcione, uno tipo p (o donante de electrones) y otro tipo n (o aceptor de electrones).

3.2.1. Circuito Equivalente de una Célula Solar

Cuando se ilumina un dispositivo solar, como los tratados en el presente trabajo, mientras está conectado a una carga externa, éste funciona como generador de energía y exhibe unos valores de corriente y tensión que son variables en función de las condiciones de operación (temperatura, irradiancia) y del punto de trabajo que impone la carga. La curva característica de una célula solar operando en STC (definidas por 1000 W/m² de irradiancia con distribución espectral AM1.5G y 25°C de temperatura) responde a una ecuación ideal conocida como el modelo de una exponencial de la célula. Esta ecuación está basada en considerar como válido el principio de superposición, según el cual, la corriente de la célula resulta del balance de la corriente producida por la luz incidente y la correspondiente al diodo de unión p-n que forma su núcleo.

La *ecuación de la célula ideal* se define con la siguiente fórmula.

$$I = I_L - I_D \left[e^{\left(\frac{V}{nV_T}\right)} - 1 \right]$$

Donde

- I_D es la corriente inversa de saturación del diodo
- V_T es el potencial térmico ($V_T = k_B \cdot T / q$, siendo k la constante de Boltzman, T la temperatura en Kelvin y q la carga del electrón)
- n el factor de idealidad del diodo. Toma valores entre 1 y 2.
- I_L es la corriente de cortocircuito, también denominada I_{SC} .

El circuito de la figura (a), constituido por un diodo de unión p-n ideal de corriente de saturación I_D y factor de idealidad n y por un generador de corriente de valor I_L , tiene el mismo comportamiento eléctrico que la célula solar descrita por la ecuación descrita anteriormente ⁶.

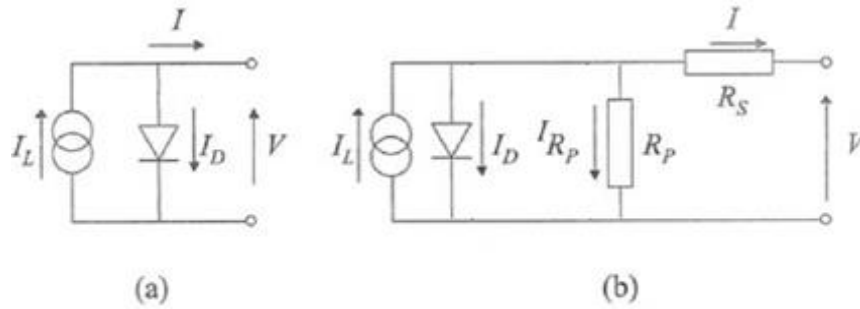


Figura 9. (a) Circuito célula ideal. (b) Circuito célula real

No obstante, en una célula solar real existen otros efectos, no considerados en la ecuación de la célula ideal, que afectan al comportamiento externo de la misma. Es necesario tener en cuenta las resistencias en serie (R_S) y las resistencias en paralelo (R_P). Las primeras son debidas a las resistencias en los contactos o la baja conductividad de semiconductores o electrodos y las segundas se deben a corrientes de fuga en el dispositivo ocasionadas por impurezas o defectos cristalinos que proporcionan una ruta alternativa a la recombinación, lo que nos hace perder portadores antes de poder extraerlos de la célula creando una corriente "de pérdidas" interna en la célula, como se indica en el circuito equivalente de la figura (b).

De esta manera, la ecuación de la célula solar real que define las características IV es la que se muestra en la siguiente ecuación:

$$I = I_L - I_0 \left[e^{\left(\frac{q \cdot (V + I \cdot R_S)}{n \cdot k_B \cdot T} \right)} - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_S}{R_P}$$

Por su parte la figura posterior muestra la curva IV del diodo en oscuridad (negro) y la de una célula bajo condiciones de iluminación (rojo), así como la representación del punto de máxima potencia en unas condiciones determinadas¹⁸.

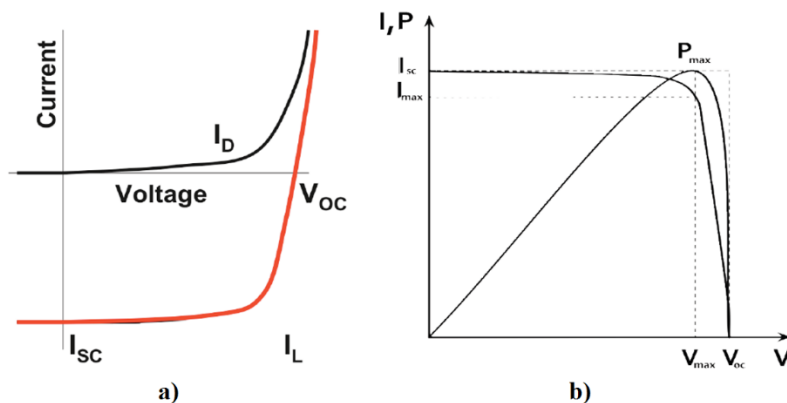


Figura 10. (a) Curva I-V del diodo en oscuridad y célula bajo condiciones de iluminación. (b) Punto de máxima potencia definido por $I_{m\acute{a}x}$ y $V_{m\acute{a}x}$



3.2.2. Parámetros Característicos de una Célula Solar

Esta ecuación característica permite obtener la curva I-V de la célula, figura anterior, de la que se extraen importantes parámetros que caracterizan el funcionamiento de las células solares como son la corriente de cortocircuito (I_{SC}), el potencial a circuito abierto (V_{OC}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia (η)¹⁹.

- I_{SC} (corriente de cortocircuito): es la corriente a través de la célula solar cuando el potencial entre sus terminales es cero, y es debida a la generación y recolección de los portadores de carga generados.
- V_{OC} (potencial a circuito abierto): es el voltaje máximo disponible en la célula solar y ocurre cuando no hay corriente.
- FF (factor de llenado): es un parámetro, que junto con V_{OC} e I_{SC} determina la potencia máxima que se puede obtener de la célula solar. Representa el cociente de la potencia máxima de la célula solar y el producto de V_{OC} e I_{SC} como muestra la ecuación siguiente. La potencia máxima que puede generar el dispositivo fotovoltaico, $P_{m\acute{a}xima}$, viene dada por el producto de la corriente y el potencial en el punto de máxima potencia, I_{mpp} y V_{mpp} respectivamente. Este punto de máxima potencia corresponde al punto donde $(d(I \cdot V))/(dV) = 0$. Gráficamente el factor de llenado es una medida de la cuadratura de la curva IV de la célula solar.

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}xima}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

- La eficiencia es el parámetro más utilizado para comparar el rendimiento entre células solares y se define como el cociente entre la producción de energía en la célula solar y la energía recibida del sol ($P_{incidente}$). Determina la fracción de la energía incidente que se convierte en electricidad.

$$\eta = PCE = \frac{P_{m\acute{a}xima}}{P_{incidente}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{G \cdot \acute{A}rea}$$

donde G corresponde a la Irradiancia (W/m^2).

- Otro parámetro importante es la eficiencia cuántica de una célula fotovoltaica que se define como la relación entre el número de electrones en el circuito externo que han sido extraídos de la célula y el número de fotones incidentes a una cierta longitud de onda. Se puede definir una eficiencia cuántica externa (EQE, External Quantum Efficiency) y una eficiencia cuántica interna (IQE, Internal Quantum Efficiency). La eficiencia cuántica externa tiene en cuenta todos los fotones que inciden sobre la superficie de la celda. Por su parte la eficiencia cuántica interna solo considera los fotones que son absorbidos por la



misma. Su expresión viene definida a continuación donde λ es la longitud de onda de los fotones incidentes en nanómetros y $E_{\text{fotón}}$ la energía de un fotón en electronVoltio.

$$IQE = E_{\text{fotón}} \cdot \frac{I_{SC}}{P_{\text{incidente}}} = \frac{1240 \cdot I_{SC}}{\lambda \cdot P_{\text{incidente}}}$$

3.3. Geometría de las OSC

A lo largo de los años, con la intención de mejorar el PCE de las OSC se ha ido probando con distintos números y disposiciones de las capas que las conforman, de manera que actualmente existen varias estructuras en las que probar la mejora del rendimiento.

Las OSC poseen estructuras típicas en forma de sándwich con una serie de capas, unas encima de otras y dependiendo del orden de dichas capas y del lado por donde incida la luz, tendremos una geometría estándar – la más usada en procesos a pequeña escala- o geometría invertida.

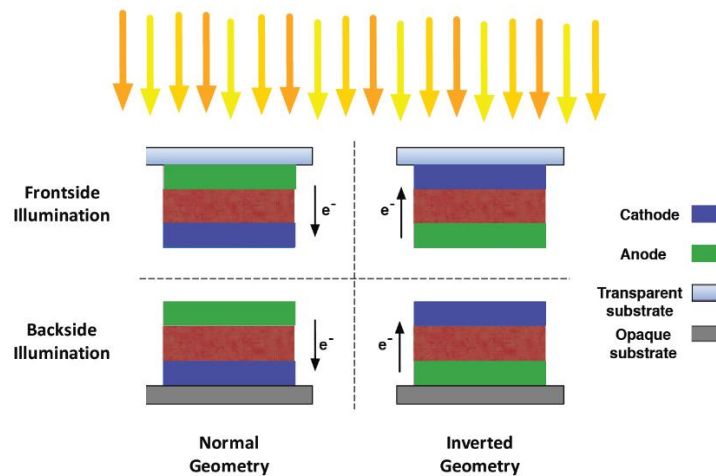


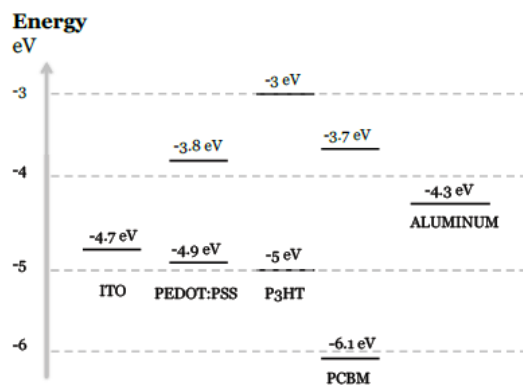
Figura 11. Geometría estándar e invertida dependiendo del número de capas y del lado de la iluminación, donde se muestra también el flujo de electrones.

La geometría estándar más sencilla usa un electrodo frontal transparente que actúa como ánodo (normalmente óxido de indio y estaño, (Indium Tin Oxide) ITO) y un electrodo trasero no transparente que actúa como cátodo (la mayoría de las veces, aluminio) con una función trabajo menor que la del ITO ($\sim 4,7$ eV para el ITO y $\sim 4,3$ eV para el aluminio). Entre el ITO y la capa activa se sitúa una capa intermedia que actúa como conductor selectivo (habitualmente poli- 3,4-etilendioxitiofeno con sulfonato de poliestireno, PEDOT/PSS) y que además de favorecer la extracción de huecos iguala la superficie rugosa del ITO para evitar cortocircuitos. Tras esta capa intermedia, y en contacto con el electrodo trasero se sitúa la capa activa, donde tiene lugar la absorción de la luz y el efecto fotovoltaico.



En el caso de una geometría invertida, el electrodo trasero actúa como ánodo ya que se utiliza un electrodo con una función trabajo superior a la del ITO. De esta forma se invierte el diagrama de bandas de energía respecto a la geometría tradicional. La figura siguiente muestra los distintos niveles de energía para los distintos materiales que componen una célula solar orgánica tanto para una célula con geometría estándar como para una célula con geometría invertida ¹⁸.

NORMAL GEOMETRY



INVERTED GEOMETRY

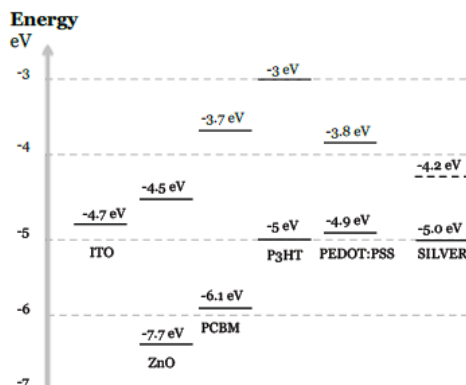


Figura 12. Niveles de energía de los distintos componentes de una célula solar orgánica para geometría estándar y para geometría invertida.

Algunas de las ventajas de la geometría invertida son, entre otras, la posibilidad de utilizar materiales, como la plata, menos reactivos que el aluminio el cual tiende a oxidarse rápidamente en condiciones ambiente. La plata permite incluso ser depositada por métodos de impresión abaratando los costes asociados, mientras que el aluminio necesita ser evaporado. Además, en las células solares invertidas la capa de PEDOT/PSS situada entre la capa activa y el electrodo de plata previene la difusión de átomos de plata a la capa activa mejorando la estabilidad del dispositivo.¹⁸

3.3.1. Uniones Simples

La estructura más simple es la formada por una capa de material orgánico localizada entre dos contactos conductores diferentes, normalmente ITO y un metal con una baja función de trabajo como el Al, Ca o Mg. La diferencia en la función de trabajo proporciona un campo eléctrico que conduce a los portadores de cargas separadamente hacia los contactos respectivos, es lo que se conocería como una unión p-i-n si usáramos silicio amorfo en una célula inorgánica. Este campo eléctrico es pocas veces suficiente para romper el excitón fotogenerado. De esta forma, el excitón se difunde a través de la capa orgánica hasta que alcanza un contacto donde puede dividirse para abastecer a las cargas separadas, o recombinarse. Dado que las longitudes de difusión del excitón son cortas, habitualmente de 1-10nm, la difusión de éste limita la generación de portadores de cargas en este dispositivo. Por lo tanto, la generación de fotoportadores no es sólo función de la absorción óptica dispersa, sino también de los mecanismos disponibles para la disociación del excitón.¹⁶



Este tipo de estructura tiene, por tanto, una limitación intrínseca en la consecución de un alto valor de PCE porque la capa orgánica, donde está la tipo-p o tipo-n, no puede generar cargas individuales (huecos y electrones) entre electrodos apropiadamente debido al extremadamente bajo rendimiento de separación de cargas originado a partir de la naturaleza de los excitones en semiconductores orgánicos ²⁰.

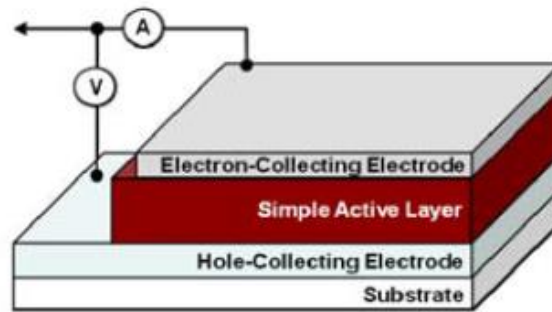


Figura 13. Estructura de Capa Activa Simple

3.3.2. Heterounión o Unión Bicapa.

La mayoría de los progresos que han mejorado el PCE de las OSC están basados en uniones mixtas donante – aceptor. Las fuerzas electrostáticas aparecen en la capa intermedia entre dos materiales distintos debido a la afinidad electrónica y el potencial de ionización. Si ambos son más grandes en un material (aceptor de electrones) que en el otro (donante de electrones), entonces, el campo eléctrico interno da lugar a la separación de cargas. Estos campos eléctricos locales son fuertes y pueden romper los excitones fotogenerados. En células con uniones mixtas planas o bicapa, la capa orgánica intermedia formada por el conjunto donante-aceptor separa a los excitones más eficientemente que la capa intermedia de las células simples ¹⁶.

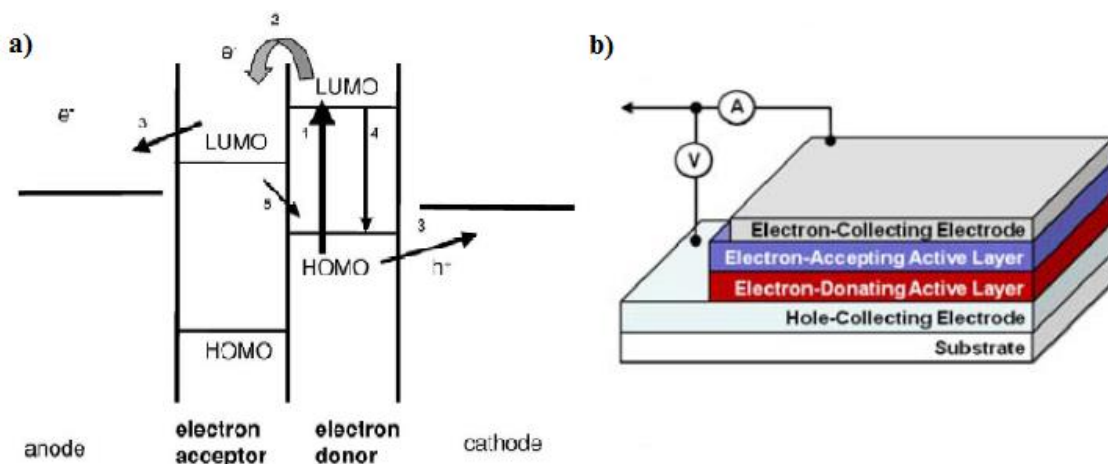


Figura 14. (a) Diagrama de bandas de energía en unión mixta donante-aceptor. (b) Estructura bicapa.

Además, aunque la estructura bicapa es capaz de mejorar la separación de cargas en las caras de las capas orgánicas semiconductoras tipo p y n, aún existe una limitación a



causa del bajo transporte interno en cada una de las capas orgánicas. Por lo que se dio lugar al siguiente tipo de estructura.

3.3.3. Heterounión Dispersa

Un acontecimiento revolucionario se produjo en 1990 en el campo de las OSC con la introducción de la “heterounión dispersa”, cuando se decidió mezclar un material donante electrones y, otro, aceptor de ellos. Este tipo de estructuras es una de las más prácticas a causa de la sencilla fabricación de las capas activas, similar a la de las células simples.

Los excitones son generados en los puntos de contacto entre las zonas tipo-p y tipo-n de los conductores dentro de la mezcla dispersa de la película orgánica. Posteriormente éstos se someten a procesos de separación de cargas que son permitidos por el offset de energía de los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) entre los semiconductores orgánicos tipo-p y tipo-n. Esta fase de separación de cargas produce cargas individuales, huecos y electrones, que son transportados hacia sus correspondientes electrodos. Dicho transporte de huecos y electrones se produce en gran parte debido al campo eléctrico causado por el alineamiento de los niveles de Fermi entre dos electrodos en presencia de una capa activa. Esto se puede atribuir a la corriente de “drift” asociada con la creación del campo eléctrico, aunque también aparece una corriente de difusión que contribuye a aumentar el valor total de la corriente. Así pues, al aumentar el valor del campo eléctrico también mejora el transporte de cargas. Además, es necesario notar que el transporte de cargas en las estructuras de unión dispersa es uno de los factores más limitantes debido a que tanto los semiconductores tipo-p como tipo-n están mezclados en la capa activa ²⁰.

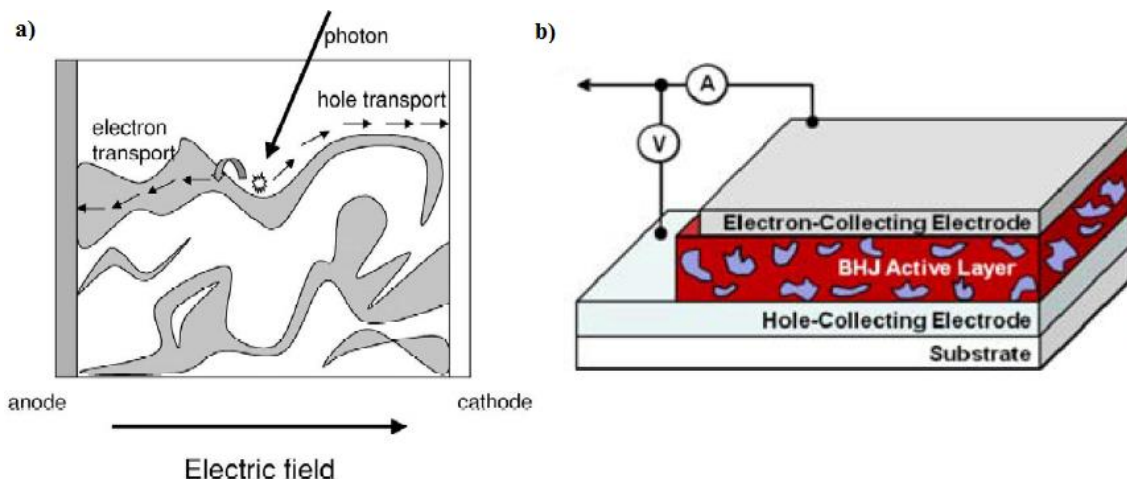


Figura 15. (a) Transporte de huecos y electrones en BHJ. (b) Célula con estructura de unión dispersa.



3.3.4. Células Tándem.

Las estructuras anteriores son muy representativas, sin embargo, tienen una limitación fundamental en términos de tensión a circuito abierto (V_{OC}), que básicamente es determinada por la energía existente entre el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) de los semiconductores orgánicos tipo p y el orbital no ocupado de menor energía (LUMO) de los semiconductores orgánicos tipo n, y que a veces, afecta a V_{OC} .

Una estructura que maximiza el PCE en las células orgánicas y que aumenta el V_{OC} , debido a entonces sería la suma de los valores de tensión en las subcélulas, son las células tándem. Además, el valor total de la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}) de las células tándem puede ser mejorado añadiendo capas complementarias BHJ que posean diferentes rangos de absorción de la luz solar ²⁰.

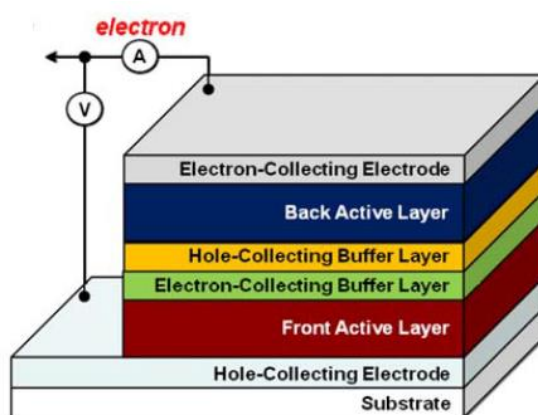


Figura 16. OSC tipo tándem normal.

Hasta la fecha, las OSC tipo tándem basadas en materiales de absorción complementarios son las que han exhibido PCE que sobrepasan el 10%, concretamente las de triple unión han alcanzado un 11%.²¹ Para conseguir un mayor desarrollo en su PCE, las OSC tándem multiunión deberían incluir una combinación óptima de sus bandas prohibidas (E_g), también conocidas como gap de energía. Desde un punto de vista teórico, y actualmente, práctico²¹ debido a las últimas investigaciones llevadas a cabo por Wei-Hsuan Chang y su equipo, las OSC tipo tándem de triple unión muestran la tendencia de conseguir mejores resultados que sus análogas dobles, en términos de mejora de V_{OC} . En 2013, se demostró que las células tándem triples podían lograr un valor en V_{OC} que excedía los 2 voltios ²², pero a causa de que dos de las subcélulas de este diseño incluían absorbentes idénticos, la fotocorriente de salida desde el dispositivo tándem estaba limitada por la generación de cargas de las subcélulas compartiendo la misma respuesta espectral, obteniendo así, un comportamiento más pobre de lo que es esperaba. No obstante, el valor de tensión a circuito abierto, y el resto de parámetros de estudio de las células, han sido superados desde entonces, tanto para doble como triple unión, tal y como se observa a continuación.



Configuration	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF	PCE [%]
Double-junction 1	1.58	8.81	68.83	9.58
Double-junction 2	1.42	11.30	66.67	10.70
Double-junction 3	1.53	9.50	67.65	9.83
Triple-junction ^{a)}	2.22	6.95	56.64	8.74
Triple-junction ^{b)}	2.28	7.63	66.39	11.55

Tabla 2. Comportamiento de Células Tándem con doble y triple unión. (Fuente: ²¹⁾

3.3.5. Células Invertidas

En las células con estructura invertida, los electrones se desplazan al electrodo inferior (ITO/ óxido metálico tipo-n) y los huecos hacia el electrodo superior (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS/Metal).

Estudios recientes han mostrado células solares orgánicas invertidas (IOSCs) con un PCE cuyos valores oscilaban entre el 8 y el 12% (células simples y de unión múltiple), usando polímeros conjugados sintetizados con nuevos métodos e incorporando novedosas capas de almacenamiento para formar el electrodo superior. Y aunque la eficiencia de los dispositivos continua mejorando, la función molecular de muchos materiales utilizados todavía no se comprende completamente. Además, las capas intermedias formadas entre la solución de materiales procesados y su impacto en el comportamiento del dispositivo, en muchos casos, es una materia de estudio complicada ²³, que ha permitido observar que su vida útil es algo más larga que en las células standard (para el mismo tipo de materiales).

La estructura de una IOSC presenta las capas que se describen a continuación en el siguiente orden: ITO, capa aceptora de electrones, capa activa, capa aceptora de huecos y electrodo metálico, que suele ser evaporado utilizando metales como la plata (Ag) o el aluminio (Al) ²⁴.

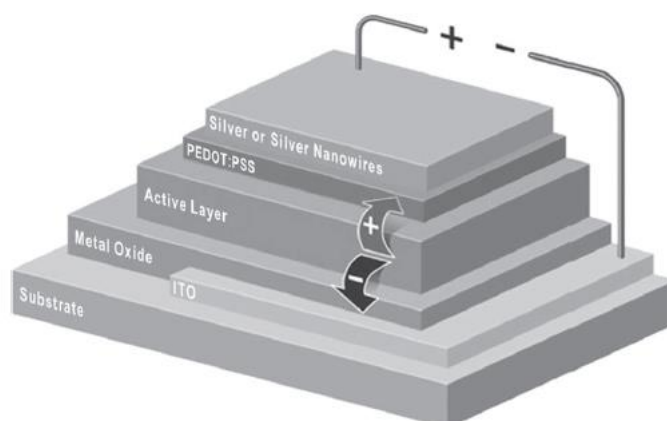


Figura 17. Estructura de una IOSC. (Fuente: ²⁵⁾



Habitualmente se utiliza óxido de zinc (ZnO) como material aceptor de electrones en las IOSC a causa de su transmitancia, su estabilidad con el medio y su baja temperatura de cristalización. También existe la posibilidad de dopar metales tales como el aluminio, el boro o el galio con el ZnO para superar las limitaciones de espesor y mejorar el comportamiento de la IOSC optimizando sus propiedades conductoras. Sin embargo, el ZnO puede presentar defectos en la superficie dando lugar a un transporte débil de electrones, además, también puede llevar a aumentar la resistencia de la superficie de contacto llegando a inducir un bajo factor de llenado (FF). No obstante, estos inconvenientes pueden ser subsanados, por ejemplo, incorporando derivados de fullerenos que mejoren los contactos y así se incremente el PCE ²⁶.



4. Fabricación de Células Solares Orgánicas

La estructura de una OSC, tal y como se aprecia en la siguiente imagen, presenta diversas capas, las cuales están conformadas por distintos materiales, y cada uno de ellos tiene un rol determinante dentro de la célula su correcto funcionamiento.

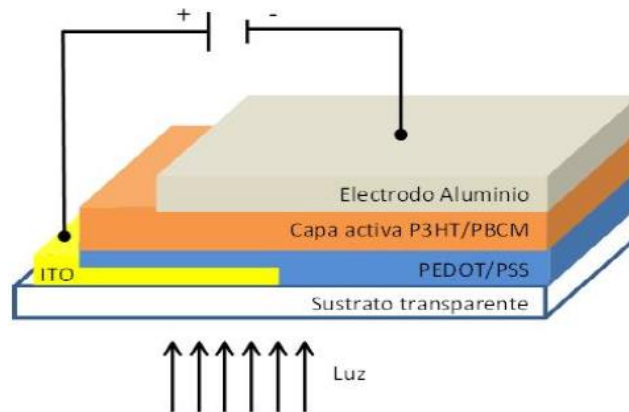


Figura 18. Capas de la estructura de una OSC standard.

En el presente apartado se van a presentar los materiales que utilizamos para la fabricación de las capas de las OSC, y a continuación se describirán los métodos de fabricación de OSC más utilizados para la elaboración de éstas.

4.1. Materiales

En la figura mostrada anteriormente es posible visualizar las capas típicas de una OSC con geometría de BHJ, que son las que vamos a fabricar durante el desarrollo del este trabajo. Por lo tanto, vamos a hacer una breve descripción de los materiales que las componen y de la función que desempeñan.

4.1.1. ITO (Óxido de Indio-Estaño)

El óxido de indio y estaño es una solución sólida de óxido de indio y óxido de estaño, típicamente 90% In_2O_3 , 10% en peso de SnO_2 , dando lugar a su estructura molecular de $\text{In}_2\text{O}_5\text{Sn}$ ²⁷. Es transparente e incoloro en capas delgadas, mientras que en forma dispersa es de color amarillento a gris²⁸.

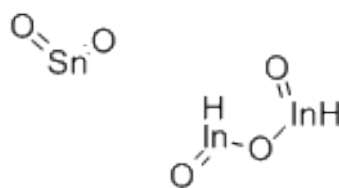


Figura 19. Estructura ITO



El ITO es uno de los óxidos conductores transparentes más ampliamente utilizados debido a sus dos propiedades principales, su conductividad eléctrica y transparencia óptica, así como la facilidad con la que se puede depositar como una película fina. Al igual que con todas las películas conductoras transparentes, en esta también existe un compromiso entre la conductividad y la transparencia, ya que al aumentar el espesor y el aumento de la concentración de portadores de carga aumentará la conductividad del material, pero disminuir su transparencia.

A causa del alto costo y la oferta limitada de indio, la fragilidad y que la deposición de capas es costosa porque exige vacío, se están buscando alternativas tales como los revestimientos conductores de nanotubos de carbono o las películas de grafeno que son flexibles y se ha demostrado que permiten que 90% de transparencia con una resistencia eléctrica menor que el estándar de ITO. Otra alternativa es la utilización del óxido de zinc estaño (AZO), que es un conductor transparente y que presenta un buen rendimiento de transmisión óptica en el espectro solar.

En una célula con geometría estándar se comportará como aceptor de huecos (ánodo), mientras que en una geometría invertida, lo hará como aceptor de electrones (cátodo).¹⁸

4.1.2. PEDOT:PSS

El poli-3,4-etilendioxitiofeno con sulfonato de poliestireno o (PEDOT/PSS) se utiliza para favorecer la extracción de huecos e igualar la superficie rugosa del ITO en geometrías estándar.

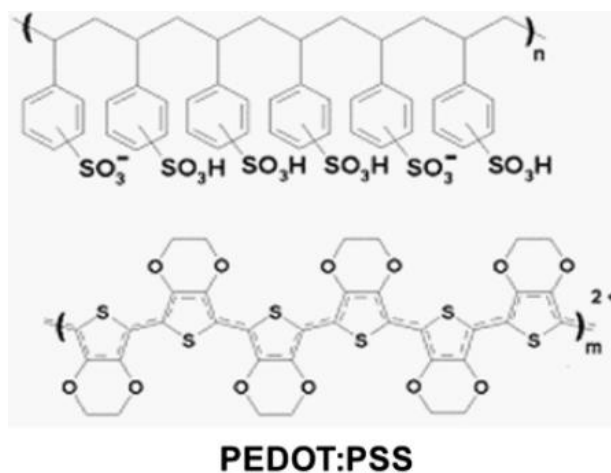


Figura 20. Estructura química del PEDOT:PSS

El remplazamiento del ITO es uno de los objetivos más importantes en la fabricación de OSC debido a su coste. Por ello, se está investigando el PEDOT:PSS, y éste está mostrando algunas propiedades mejores que las del ITO, como es la mayor flexibilidad, peso más reducido y compatibilidad con técnicas de spray coating entre otras, que tampoco resultan caras y son reproducibles a escala industrial. Sin embargo, el PEDOT:PSS posee una conductividad inferior a la del ITO si no se modifican los



tratamiento o se añaden otros aditivos, por lo que se hace muy complicado realizar dispositivos libres de ITO con PEDOT:PSS sin alterar.

Antes de depositar la capa de PEDOT:PSS, se recomienda calentar el sustrato ^{29 30}, sobre todo si se utilizan el método de spray, puesto que, el PEDOT no queda como una capa uniforme si no se calienta. La razón de la mejora de la eficiencia, superando al ITO en algunos casos ³¹ se debe a que al estar el sustrato caliente, las gotas de PEDOT:PSS se secan casi instantáneamente dando lugar a una capa uniforme que favorece el aumento de la conductividad.

4.1.3. P3HT:PCBM

Según la denominación que le dieron Dang y Hirsch en su artículo de 2011 ³², la mejor combinación donante-aceptor para las células con geometría de heterounión dispersa es la formada por la mezcla P3HT-PCBM. Los mismos autores hicieron una revisión y encontraron, entre 2002 y 2010, más de 1000 publicaciones relacionadas con células de heterounión dispersa cuyas capas activas estaban formadas por P3HT:PCBM y en las que se conseguían valores de PCE de hasta 6,5% ¹⁸.

Como hemos mencionando en secciones previas, en una geometría de heterounión dispersa, la capa activa está constituida por dos materiales, un donante y un aceptor. En esta sección vamos a presentar a ambos por separado, a pesar de que en la capa activa están mezclados.

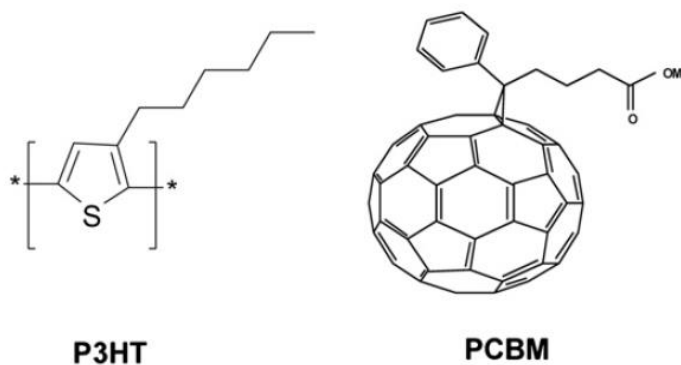


Figura 21. Estructura química P3HT (izq.). Estructura química PCBM (dcha.)

P3HT o poli-3-hexiltiofeno

La función del P3HT es ser el material donante de electrones en la célula cuando la luz solar llega hasta él.

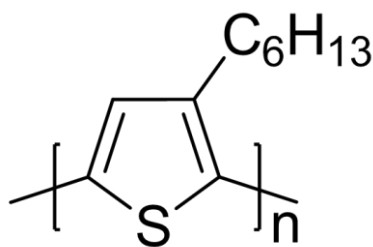


Figura 22. Estructura química P3HT

PCBM o [6,6]-fenil-C61-ácido butírico metil éster

Se trata de un derivado del fullereno cuya función es la de ser el aceptor de los electrones del donador, es decir, del P3HT.

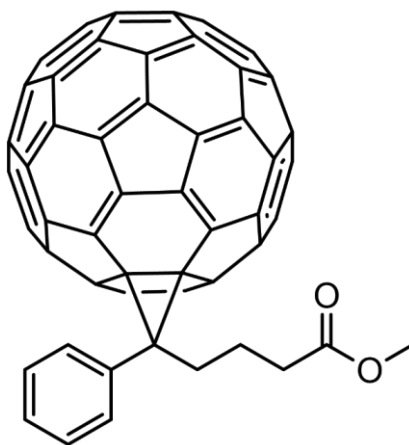


Figura 23. Estructura química PCBM

4.2. Métodos de Fabricación

Los métodos de fabricación de las OSCs merecen una sección aparte debido a la cantidad de técnicas que existen para construirlas. Se puede hacer una distinción entre los métodos que se utilizan en la actualidad para la deposición de las distintas capas, como son spin-coating, doctor-blading o el casting; y entre, desde un punto de vista de procesamiento, las técnicas de fabricación más deseables, tales como recubrimiento de ranura de la matriz (gravure), spray coating, recubrimiento por grabado y de impresión, tales como impresión por chorro de tinta, tampografía (pad printing) y serigrafía (screen printing). El primer grupo, que es el más extendido en cuanto al uso, no es adecuado para la producción de un alto volumen de unidades. Sin embargo, los mencionados en segundo lugar son muy apropiados, ya que permitirían una gran producción, aunque son técnicas menos exploradas que el resto.

Debido a la multitud de técnicas existentes y a que el objetivo de este proyecto es optimizar ciertos métodos en concreto, sólo van a ser descritos los más relevantes desde el punto de la innovación tecnológica y los más usados, puesto que el desarrollo



de cada una de las técnicas mencionadas en el párrafo anterior pueden ser objeto de tesis doctorales³³ en sí mismas.

4.2.1. Spin Coating

El spin coating, o lo que se podría traducir como deposición giratoria o centrifugado, es una de las técnicas más populares y usadas a nivel de laboratorio para la producción de OSCs, y en general dentro de la industria de los semiconductores ya que dispersa y/o distribuye líquidos en capas muy uniformes sobre sustratos lisos. La ventaja que presenta el spin coating es la posibilidad de realizar capas con unos espesores muy bien definidos, mientras que como desventaja encontramos que no es un método aplicable a muestras con una gran superficie.

El principio del spin coating se basa en el uso de un spin coater donde el sustrato se monta en una placa que realiza vacío a través de un orificio en el centro de su superficie y que permite que el sustrato gire solidario a ella mientras esparce el líquido sobre la superficie del mismo.

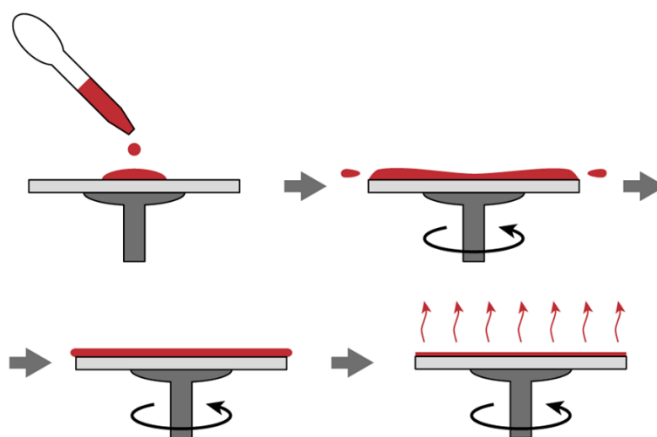


Figura 24. Proceso Spin Coating

Tal y como se muestra en la figura anterior, inicialmente se deposita el material con el que pretendemos realizar la capa en estado líquido sobre el sustrato mientras éste gira muy lentamente o permanece en reposo. El siguiente paso (opcional) es hacer girar la muestra a baja velocidad para distribuir la solución líquida. En tercer lugar, se aumenta la velocidad con el objetivo de conseguir un espesor uniforme para, finalmente, mantenerlo así mientras los solventes se evaporan.

El espesor y la uniformidad de la capa generada durante esta rotación son dependientes de un balance entre fuerzas viscosas determinadas a partir de una solución viscosa y de fuerzas centrífugas controladas por la velocidad de giro. Los parámetros determinantes del proceso relacionado con el spin coating son: viscosidad de la solución, contenido sólido, velocidad angular y tiempo de giro^{34 35}.



El spin coating tiene el potencial de generar capas muy uniformes, sin embargo, dependiendo del nivel de optimización, esta ventaja puede desaparecer fácilmente. En la siguiente imagen se pueden visualizar ejemplos de películas realizadas por spin coating que no son ni mucho menos uniformes, debido sobre todo a dos razones, o a una velocidad de distribución demasiado alta o a una distribución de volumen irregular para las células (1, 3, 5), y a una deshumectación durante el secado con la consiguiente formación de gel en el sustrato de vidrio (2,4).

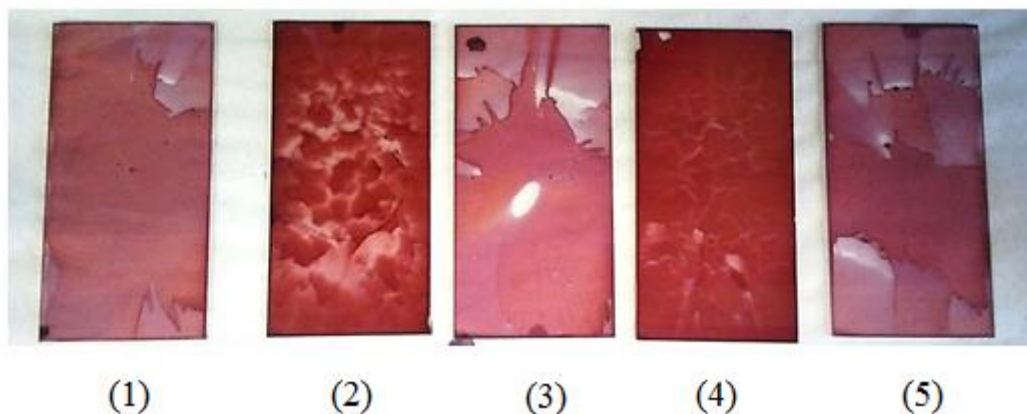


Figura 25. Ejemplos de capas mal depositadas. (Fuente:³⁵)

El espesor, la morfología y la topografía de superficie de la película final obtenida a partir de un material en particular en un disolvente dado a una concentración dada son altamente reproducibles. Estas tres propiedades dependen en gran medida de la velocidad de rotación, la viscosidad, volatilidad, difusividad, el peso molecular y la concentración de los solutos y, en menor medida de la cantidad de solución depositada, la velocidad de deposición y el tiempo de giro. El espesor de la película, d , que se obtiene durante un experimento con spin coating se puede expresar con la expresión empírica:

$$d = k\omega^\alpha$$

donde ω es la velocidad angular y k y α son constantes empíricas relacionadas con las propiedades físicas del solvente, soluto y sustrato. Habitualmente, α presenta un valor alrededor de 0,5 y dentro de la constante k se incluyen parámetros tales como la viscosidad inicial de la solución ³⁶.

Concluiremos este apartado comentando que el spin coating es una técnica excelente a nivel de laboratorio. Sin embargo, se trata de uno de los métodos que no son compatibles con técnicas de producción de OSCs a gran escala, como pueden ser las técnicas roll to roll (R2R).

4.2.2. Spray Coating

El spray coating o técnica de deposición por espray es un método ampliamente conocido en el sector industrial, sobre todo para pintar las carrocerías de los automóviles. El fluido en cuestión, es atomizado en la boquilla del cabezal de



pulverización, que generando un flujo continuo de gotitas como se muestra en la figura siguiente.

Los sistemas neumáticos se basan en usar un chorro de aire a presión o gas (por ejemplo nitrógeno o argón) que rompe el líquido en gotitas en la boquilla. Los principales parámetros para el proceso de atomización son la tensión superficial, la viscosidad, la densidad del fluido, las propiedades de flujo de gas, y diseño de la boquilla. La calidad de la capa revestida se define por el comportamiento de humectación, propiedades de la superficie, la distancia de trabajo, velocidad de revestimiento, tamaños de gota, y la cantidad de capas pulverizadas. Además de la interacción fluido-superficie, el impacto cinético de las gotitas puede influir en la propagación de las gotitas. La temperatura de la superficie desempeña un papel importante también. La forma más simple de un sistema neumático es una pistola de aerógrafo, aunque existen métodos más avanzados de generación de rociado que están siendo investigados tales como ultrasonidos³⁷ con gases portadores dirigidos o electropulverización³⁸.

Las principales ventajas del spray coating son la mínima cantidad de material desperdiciado y también cabe destacar que es totalmente compatible con métodos roll to roll (R2R) y que el secado rápido de las gotitas pequeñas, permite recubrimientos multicapa con sistemas de disolventes individuales.

Fabricación de OSCs mediante Spray Coating

Durante el desarrollo de secciones y apartados anteriores se han descrito las distintas capas de las que constan las células solares orgánicas, pues bien, tal y como se expone a continuación, todas ellas se pueden depositar utilizando spray coating obteniendo unos resultados destacables.

Es posible depositar tanto la capa activa de P3HT:PCBM como la de PEDOT, pero es necesario tener algunas consideraciones en cuenta. Se ha demostrado que si la boquilla del aerógrafo está muy cerca del sustrato la relación entre el tiempo de pulverización y el espesor de la capa es muy débil; en cambio, si está muy lejos, las gotas se pueden secar cayendo sobre el sustrato como si de polvo se tratase. Por esto, se ha establecido un rango de distancia entre boquilla y célula, que oscila entre 18 y 30cm, y que mejora las capacidades de esta técnica³⁹.

A la hora de depositar el PEDOT, es necesario tener en cuenta algunas consideraciones adicionales debidas sobre todo a que la conductividad del PEDOT disminuye cuando es depositado con técnicas de spray, a diferencia de lo que sucede con el spin coating³⁰. Principalmente, se recomienda calentar el sustrato a 150°C durante 1 minuto aproximadamente antes de depositar el PEDOT, para que cuando éste contacte con el sustrato caliente seque rápidamente y de lugar a una capa uniforme que conduzca sin problemas debido a que el calentamiento del sustrato permite la evaporación del agua, que actúa como disolvente en el caso del PEDOT-PSS. Incluso



con el spray coating es posible prescindir de la capa de ITO utilizando en su lugar PEDOT⁴⁰.

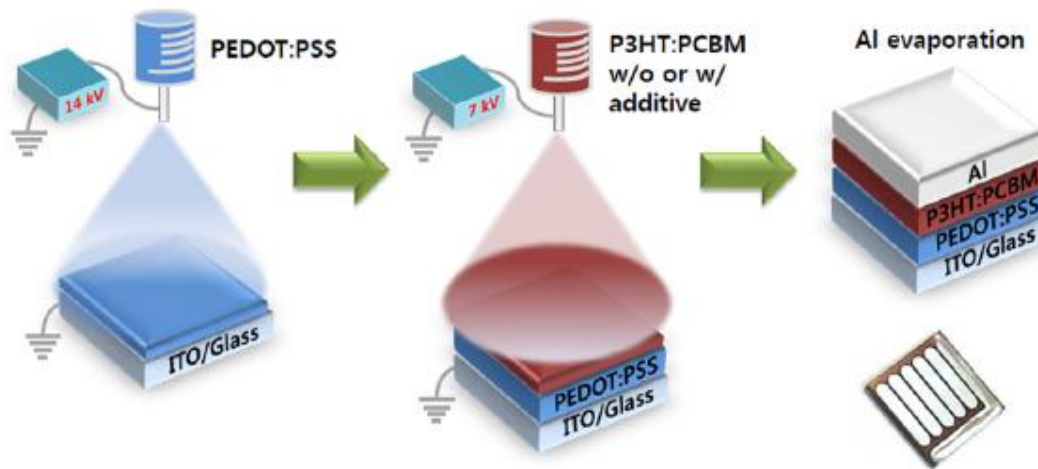


Figura 26. Capas depositadas por Spray Coating

4.2.3. Doctor Blading

La técnica doctor blading, también conocido como blade coating o deposición por cuchilla, es un método utilizado para la fabricación de películas o capas con una gran superficie sobre substratos rígidos o flexibles. El espesor de la capa va a ser definido por el hueco o distancia existente entre la cuchilla y la superficie. Si la fabricación de células se está haciendo a nivel de laboratorio, lo habitual es que sea la cuchilla la que se desplace a lo largo de la superficie, mientras que si se trata de procesos a gran escala combinados con técnicas R2R, la cuchilla permanece fija, siendo el substrato el que se mueve.

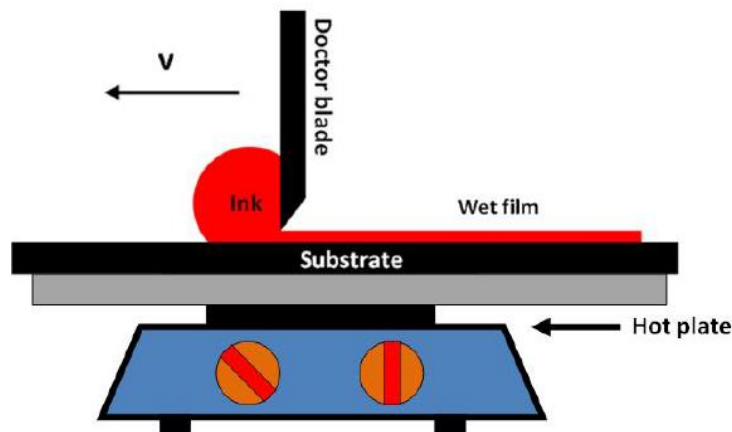


Figura 27. Ilustración esquemática de la técnica doctor blading.

La capa a depositar, siempre en estado líquido, se sitúa justo delante de la hoja por la cual debe pasar el substrato, tal y como se muestra en la figura superior. La distancia entre la cuchilla y la célula es ajustable, así que será posible lograr el espesor



de capa que deseemos. A pesar de la sencillez que muestra esta técnica, se han de tener en cuenta que existen parámetros que influyen sobre la formación de la película como son la energía superficial del sustrato, la tensión superficial del fluido, la viscosidad o la temperatura de la superficie. El espesor, d , de la capa “seca” puede ser calculado mediante la siguiente ecuación ³⁶:

$$d = \frac{1}{2} \cdot g \cdot c \cdot \rho$$

donde g es la distancia entre la cuchilla y el sustrato, c la concentración de sólidos en el fluido que dará lugar a la capa en g/cm^3 , y ρ la densidad del material una vez formada la capa en g/cm^3 .

En contraste con el spin coating, el método de doctor blading permite el ahorro de material, ya que el fluido que da lugar a las capas es utilizado por completo. Además, es compatible con la impresión R2R, lo que significa que puede ser fácilmente transferible a un entorno de deposición R2R, por lo tanto, se trata de una técnica muy adecuada para la producción en masa. No obstante, la optimización de las condiciones de deposición debe ser más elaboradas, haciendo al doctor blading una técnica algo impopular en los laboratorios ⁴¹.

4.2.4. Técnicas Roll to Roll (R2R)

Son aquellas que durante el impresionado o la deposición de las capas, el sustrato es desenrollado del rollo en el que se encuentra, pasa a través de la máquina de impresión o deposición correspondiente y, finalmente se vuelve a enrollar. Idealmente, el sustrato puro debería entrar en la máquina de procesado por un lado y salir por el otro como una célula solar orgánica flexible. Por lo tanto, el sustrato deberá poseer como propiedad la flexibilidad mecánica ³⁶.

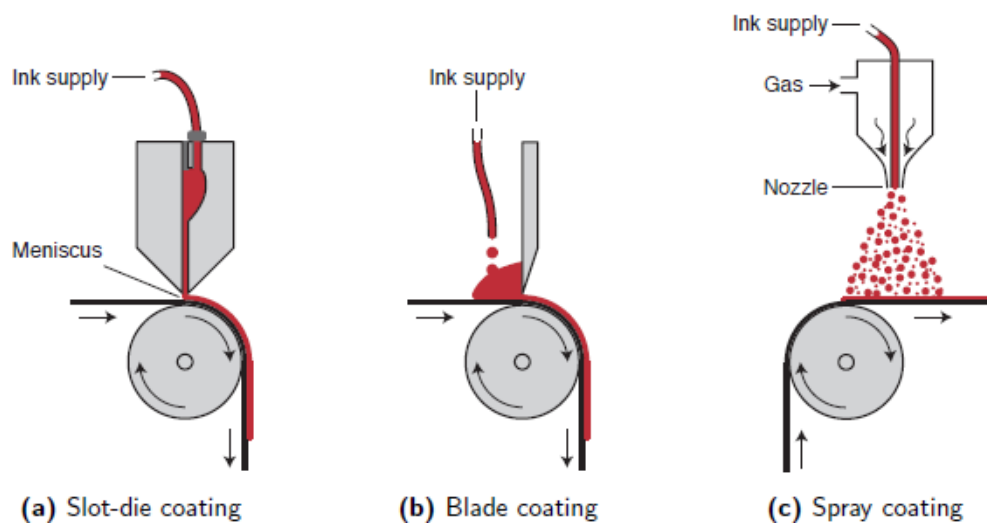


Figura 28. Esquema de funcionamiento técnicas R2R.

Existen diversas técnicas que se pueden definir como R2R: gravure coating, slot die coating, curtain coating, etc... Y por otra parte, están las que son compatibles con el



funcionamiento R2R como pueden ser el spray coating o el doctor blading, ya que el hecho de que el sustrato se encuentre arrollado no afecta en modo de trabajo para la creación de las capas. En la imagen anterior se puede apreciar el esquema de funcionamiento de algunas de ellas.

4.3. Equipos

En este apartado presentamos los equipos que van a ser utilizados en este proyecto para la fabricación de las células.

4.3.1. Spin Coater

El spin coater que vamos a usar para realizar las OSCs mediante la técnica de spin coating es el modelo P-8 de la serie G3 fabricado por SCS (Specialty Coating System). A continuación pueden verse algunas de sus características⁴².

<i>Modelo</i> SCS –G3 P-8	
<i>Tamaño del Cuenco</i>	29,3 cm
<i>Velocidad de Rotación</i>	0 - 9.999 rpm (Programable)
<i>Aceleración/Deceleración</i>	Tiempos de rampa desde 1 a 25,5 segundos, en incrementos de 0,1 segundos.
<i>Tiempo de Residencia</i>	0 a 999 segundos en incrementos de 1 segundo
<i>Tiempo de Distribución</i>	10 a 30 segundos en incrementos de 0,1 segundos
<i>Entrada de Potencia</i>	115/230 VAC, 50/60 Hz, 1Ø
<i>Entrada de Vacío</i>	Mínimo 17 mm Hg / 430 mm Hg; O.D. adecuado: 0,635 mm
<i>Condiciones de Purgado</i>	14,15 CLM a 0,35 kg/cm ² en aire o nitrógeno

Tabla 3. Características Spin Coater SCS – G3 P - 8



Figura 29. Spin Coater, Modelo SCS-G3P-8



4.3.2. Aerógrafo

Para llevar a cabo la técnica de deposición por spray vamos a emplear el aerógrafo HP-C Plus de la compañía Iwata.



Figura 30. Aerógrafo Iwata – HP-C Plus JAPAN KH.

La siguiente tabla muestra las características⁴³ principales descritas por el fabricante, y en la imagen posterior, se pueden ver las partes del aerógrafo.

Modelo	Iwata – HP-C Plus JAPAN KH
Volumen del Depósito	9 ml
Boquilla	0,3 mm (tornillo en boquilla)
Acción del Disparador	Acción Dual
Patrón de Pulverizado	Máximo 25 mm al objeto pulverizado

Tabla 4. Características Aerógrafo Iwata – HP-C Plus JAPAN KH

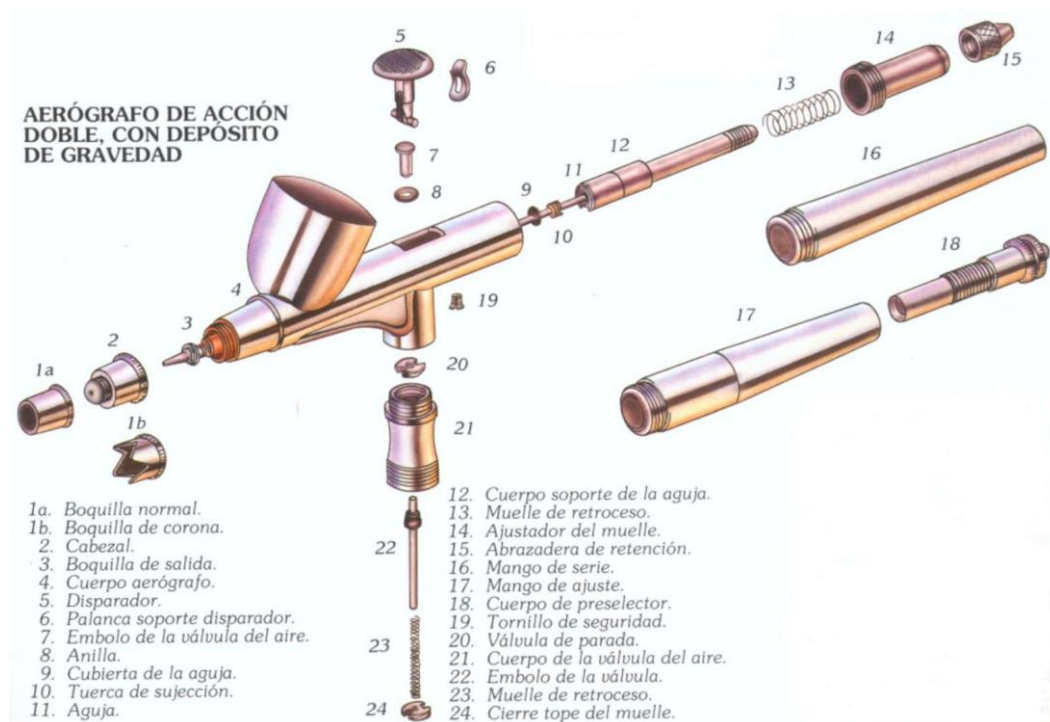


Figura 31. Partes de un aerógrafo (Fuente: Fyoryi)



4.3.3. Fresadora

El dispositivo empleado para la fabricación de células solares orgánicas mediante Doctor Blade será la fresadora CNC HIGH – Z S-400. Sus características⁴⁴ se recogen en la tabla inferior y en la figura 32 se muestra una imagen de ella.

<i>Modelo</i>	<i>Fresadora CNC High-Z S-400</i>
<i>Superficie de amarre</i>	730 x 390 mm
<i>Recorridos X</i>	400 mm
<i>Recorridos Y</i>	300 mm
<i>Recorridos Z</i>	110 mm
<i>Dimensiones exteriores</i>	730 x 570 x 575 mm
<i>Accionamiento X</i>	2x husillos roscado trapecoidal Ø16 mm con tuerca Nylatron y juego 0,02 mm
<i>Accionamiento Y</i>	1x husillo roscado trapecoidal Ø16 mm con tuerca
<i>Accionamiento Z</i>	1x husillo roscado trapecoidal Ø12 mm y juego 0,02 mm
<i>Guiado X</i>	2x barras acero Ø22mm rectificado y endurecido a 61hrc
<i>Guiado Y</i>	2x barras acero Ø30mm rectificado y endurecido a 61hrc
<i>Guiado Z</i>	2x barra acero Ø316mm rectificado y endurecido a 61hrc
<i>Velocidad de posicionamiento</i>	Hasta 40 mm/s (por eje)
<i>Velocidad de trabajo</i>	Hasta 33 mm/s
<i>Incremento al paso</i>	10 µm
<i>Repetitividad</i>	+/- 30 µm máx.
<i>Posicionamiento</i>	+/- 20 µm máx.
<i>Interruptores de referencia</i>	1x en cada eje, magnéticos sin contacto
<i>Supervisión del área de trabajo</i>	Por software
<i>Datos de conexión</i>	230 V / 50 Hz ó 110 V / 60 Hz

Tabla 5. Características de la Fresadora CNC HIGH-Z S-400

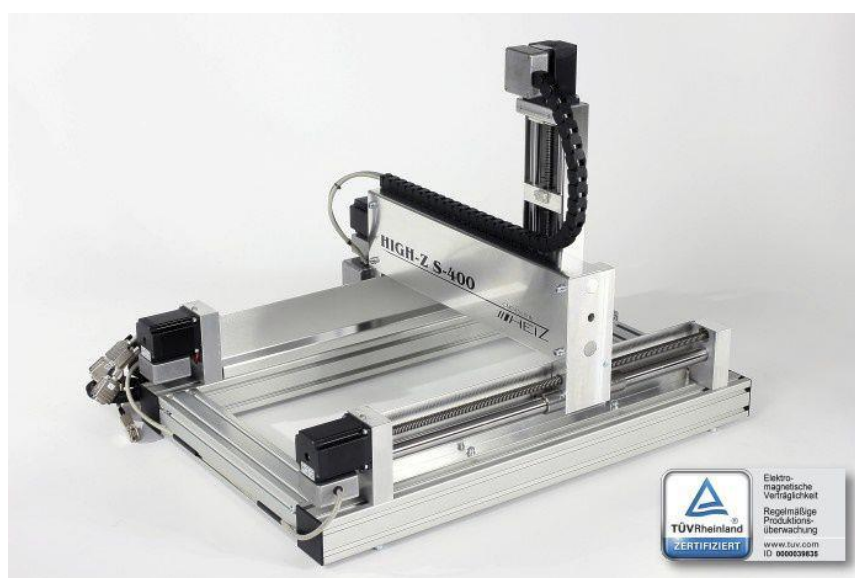


Figura 32. Fresadora CNC HIGH-Z S-400



5. Proceso Experimental

En este apartado van a ser expuestos todos los pasos previos que han sido necesarios para la elaboración de dispositivos. Vamos a distinguir entre la fabricación de OSC con estructura normal y con estructura invertida. Para empezar se comentará el proceso de limpieza de los sustratos, continuaremos con la preparación de la capa activa y concluiremos con los diferentes pasos y condiciones de deposición de las capas para cada uno de los métodos de fabricación empleados durante la elaboración de las OSC, la evaporación de los contactos y la medición de los parámetros característicos de las células.

5.1. Proceso de Limpieza

El primer paso es tomar uno de los sustratos de dimensiones 20 x 20 mm recubiertos con ITO usando unas pinzas para evitar contaminar la superficie conductora (ver Figura 33), y tras ello, recubrir con cinta adhesiva la mitad del sustrato para proteger esa parte durante el proceso de eliminación del ITO que mencionaremos más adelante. Es importante prestar especial atención a que no queden burbujas de aire entre la cinta adhesiva y el sustrato, ya que pueden permitir el acceso de la disolución limpiadora a la zona que debe mantener el ITO.

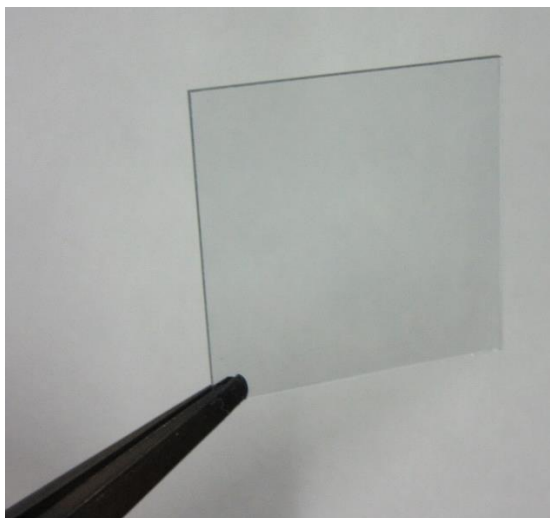


Figura 33. Sustrato con ITO

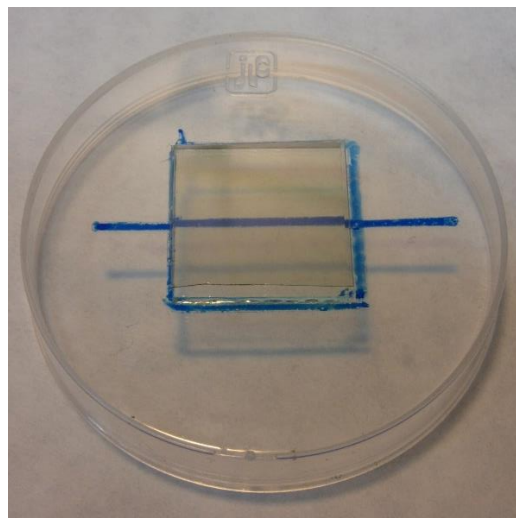


Figura 34. Sustrato a recubrir con cinta adhesiva

Por otra parte, la disolución ácida utilizada para eliminar el ITO de la mitad de la superficie del sustrato es lo que se conoce como “agua regia”, que está compuesta por ácido clorhídrico (HCl) al 5% y ácido nítrico (HNO₃) al 20%. Una vez preparada, llenamos hasta la mitad un vaso de precipitados con ella, lo ponemos a calentar sobre un hornillo hasta que se alcancen los 70°C - 80°C, temperatura a la que la disolución empieza a desprender vapores, e introducimos el sustrato en el vaso de precipitados, pero sin que entre en contacto en ningún momento con el ácido puesto que son los vapores los que quitarán el ITO de la superficie (ver Figura 35).

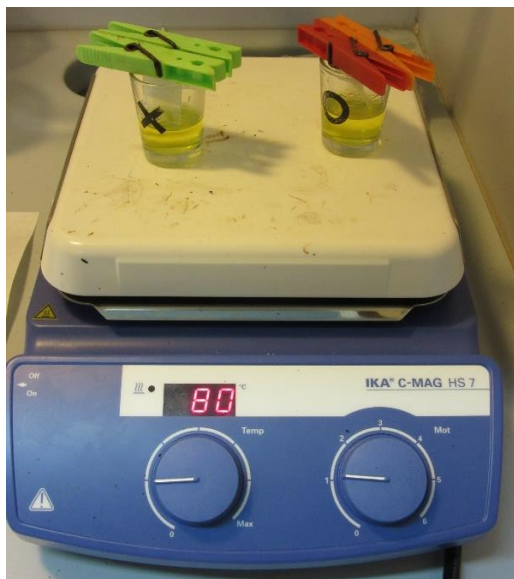


Figura 35. Limpieza de ITO con disolución ácida.

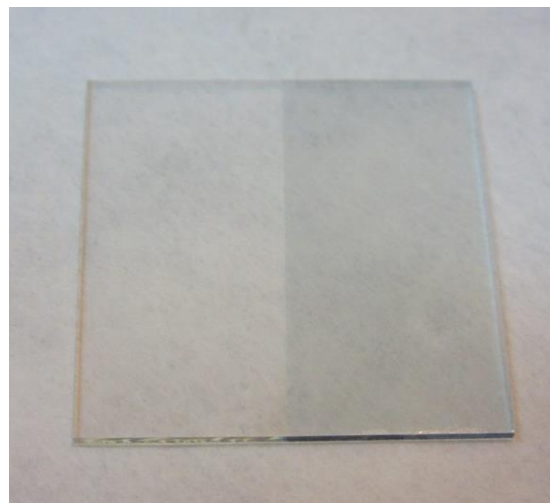


Figura 36. Sustrato limpio de ITO en su parte derecha

El tiempo de espera para que los vapores de la disolución hayan eliminado el ITO del sustrato es de aproximadamente 10 minutos. Pasado este período, sacamos el sustrato del vaso de precipitados, lo lavamos con agua destilada, y comprobamos que no hay conductividad eléctrica sobre la parte no recubierta con cinta adhesiva utilizando el multímetro. Si quedasen restos de ITO, se vuelve a exponer el sustrato a los vapores del agua regia hasta que desaparezcan, en caso contrario (ver Figura 36), quitamos la cinta adhesiva y le damos un baño por ultrasonidos (ver Figura 37) que consta de tres pasos:

- **Baño en acetona (15 minutos):** se llena un vaso de precipitados con acetona hasta que el sustrato queda totalmente sumergido y se introduce en el dispositivo de ultrasonidos durante 15 minutos.
- **Baño en isopropanol (15 minutos):** sacamos el sustrato con unas pinzas y lo sumergimos en otro vaso que contenga isopropanol durante otros 15 minutos en la máquina de ultrasonidos.
- **Baño en agua destilada (15 minutos):** concluido el baño en isopropanol, repetimos el mismo proceso, sustituyendo el isopropanol por agua destilada para acabar con el proceso de limpieza del sustrato.



Figura 37. Baño por ultrasonidos



5.2. Preparación de la Capa Activa y del ZnO

Mientras se le dan los baños por ultrasonidos al sustrato, se puede emplear ese tiempo en preparar la capa activa que se deposita tanto en células con estructura normal como invertida, y la capa de óxido metálico que se emplea en las células con estructura invertida.

5.2.1. Capa Activa

Puesto que es en la capa activa donde tiene lugar la absorción de la luz y se produce el efecto fotovoltaico, es de vital importancia respetar las proporciones que se muestran a continuación para un correcto funcionamiento de las futuras células.

	Componentes	Cantidad
<i>Para 1 sustrato de 20 mm x 20 mm</i>	Diclorobenceno	100 μ l
	PCBM	2 mg
	P3HT	2,1 mg

Tabla 6. Componentes y cantidades para la elaboración de la Capa Activa.

Así pues, en función de los sustratos que vayamos a preparar, deberemos adaptar las cantidades de los componentes de la capa activa.

Para comenzar, ponemos un vial en la báscula de precisión y la taramos a cero. A continuación, depositamos la cantidad adecuada de PCBM y taramos de nuevo para posteriormente echar la proporción necesaria de P3HT. Finalmente, utilizamos una micropipeta para llenar el vial con la cantidad de diclorobenceno precisa para completar la elaboración de la capa activa. El siguiente paso es colocar la mezcla sobre un hornillo a 60°C (ver Figura 38), agitar enérgicamente el vial ocasionalmente para conseguir una mezcla uniforme y, para concluir, éste debe ser mantenido sobre el hornillo hasta el depósito de la capa activa sobre el sustrato.

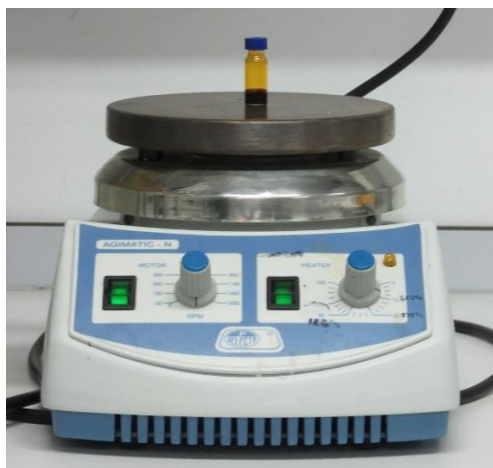


Figura 38. Capa activa calentándose a 60°C



5.2.2. Capa de Óxido Metálico

La capa de óxido metálico será aquella encargada de recibir los electrones en las células con estructura invertida. Para la fabricación de nuestros dispositivos utilizamos óxido de zinc (ZnO) debido a que presenta una buena transmitancia, muestra una buena estabilidad con el medio y posee una baja temperatura de cristalización. La composición adecuada para la fabricación del ZnO, es la siguiente:

	Componentes	Cantidad
<i>Para 1 sustrato de 20 mm x 20 mm</i>	Acetato de Zinc	40 mg
	Metoxietanol	240 μ l
	Etanolamina	10 μ l

Tabla 7. Componentes y cantidades para la elaboración de ZnO.

En este caso, también es preciso adaptar las cantidades al número de sustratos que vamos a preparar.

El proceso de elaboración es muy sencillo. Al igual que para la preparación de la capa activa, colocamos un vial sobre la báscula de precisión, la taramos y echamos en su interior la cantidad necesaria de acetato de zinc. A continuación, usando la micropipeta, completamos la fabricación del ZnO añadiendo las proporciones adecuadas de metoxietanol y etanolamina. Finalmente, es importante agitar la mezcla intensamente, que quedará homogénea, como se observa en la siguiente imagen, cuando se vuelva totalmente transparente, y mantenerla a temperatura ambiente en todo momento.



Figura 39. Disolución de ZnO



5.3. Deposición de las distintas Capas

En este apartado vamos a exponer las condiciones y cómo se deposita el PEDOT:PSS, la capa activa y el ZnO para cada uno de los métodos empleados en la fabricación de las OSCs. El desarrollo de la presente sección se ajusta al orden natural de la elaboración de las células, es decir, en un primer lugar se describe el proceso de deposición de PEDOT:PSS (para célula con estructura estándar) o ZnO (para células con estructura invertida), y después se explica para la capa activa.

5.3.1. Capa de PEDOT:PSS (Célula Estándar)

Las primeras acciones que se deben llevar a cabo son sacar el recipiente de PEDOT:PSS del frigorífico, echar una cantidad suficiente para realizar el número de células que deseamos fabricar en un vaso de precipitados dejándolo a temperatura ambiente y volver la botella de PEDOT:PSS al refrigerador.

Una vez realizado lo anterior, los pasos a seguir son los que muestran la siguiente imagen (ver Figura 40). Partimos de un sustrato limpio de ITO hasta su mitad. Después, se realiza la deposición de PEDOT:PSS sobre toda la superficie del sustrato por uno de los métodos que expondremos a continuación, y para concluir, se lleva a cabo el proceso de limpieza.

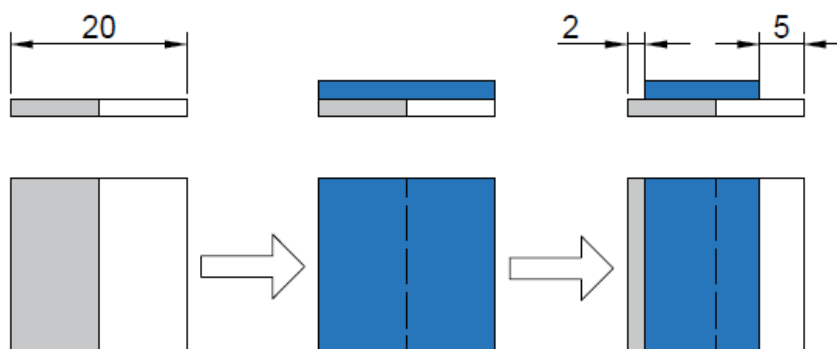


Figura 40. Proceso de deposición de PEDOT:PSS (unidades en mm).

5.3.1.1. Deposición de PEDOT:PSS

▪ Mediante Spin Coating

Una vez finalizado el proceso de limpieza por ultrasonidos, colocamos el sustrato sobre el centro de la placa circular que se encuentra en el interior del dispositivo (Spincoat, ver Figura 41) y ponemos en marcha la bomba de vacío para que el sustrato gire solidario a ella, de forma que el líquido se esparza sobre su superficie.

A continuación, y antes de la deposición del PEDOT, echamos con una pipeta 4 gotas de isopropanol sobre el sustrato posicionado ya en el Spincoat puesto que el isopropanol facilita y mejora la adhesión del PEDOT al sustrato. Cerramos la tapa del dispositivo, seleccionamos la opción 1 del menú, se pone en marcha y se deja que gire



de 5 a 8 segundos debido a que un tiempo mayor de giro implicaría un secado completo del isopropanol de forma que no realizaría su función. Pasado este tiempo, pulsamos el botón de parada.

	Tiempo de giro rpm	
<i>OPCIÓN 1</i>	5 a 8 s	1800

Tabla 8. Condiciones de deposición del Isopropanol.

Posteriormente, y mientras esperamos a que pare de girar el sustrato para poder abrir la tapa, llenamos una jeringuilla con PEDOT:PSS y colocamos un filtro en su boquilla. Una vez abierta la tapa del dispositivo, seleccionamos en el menú la opción 6 (ver condiciones en Tabla 6) para poder depositar el PEDOT:PSS y le damos marcha, echamos 10 gotas sobre la superficie de 20 mm x 20 mm lo más uniformemente posible, lo extendemos, paramos el giro, y seleccionamos finalmente la opción 1 de nuevo, pero esta vez, permitiendo que finalice el tiempo programado en ella para que el PEDOT:PSS quede bien adherido y en una concentración uniforme.

	Volumen de PEDOT:PSS depositado	Tiempo de giro	rpm
<i>OPCIÓN 6</i>	10 gotas	s	1 - 2
<i>OPCIÓN 1</i>	-	240 s	1800

Tabla 9. Condiciones de deposición del PEDOT:PSS



Figura 41. Spin coater SCS G3P-8



▪ Mediante Spray

En este caso, tras la limpieza por ultrasonidos, situamos el sustrato sobre un hornillo a 80°C que permitirá calentar su superficie de forma que cuando se echa el spray se produce una mejor adhesión de las gotas de PEDOT:PSS al sustrato ya que éstas se secan instantáneamente al entrar en contacto con él.

A diferencia de lo que sucede en el spin coating, el uso del aerógrafo permite depositar la proporción de material necesaria para la fabricación de la célula sin que se desperdicie tanta cantidad durante la sedimentación de la capa.

Por lo tanto, echamos 3 gotas de PEDOT:PSS (para un sustrato de 20mm x 20mm) en el depósito del aerógrafo, le conectamos el latiguillo saliente de la bombona de N₂, abrimos la válvula de la bombona hasta que el manómetro llegue a 0,7 bar y, luego, abrimos la válvula reguladora de aporte de N₂ del aerógrafo ¼ de vuelta. A continuación, tomamos el aerógrafo, y manteniendo una distancia de unos 10cm entre la boquilla y el sustrato, comenzamos a pulverizar el PEDOT:PSS presionando el disparador hasta que la capa quede como la de la imagen siguiente.

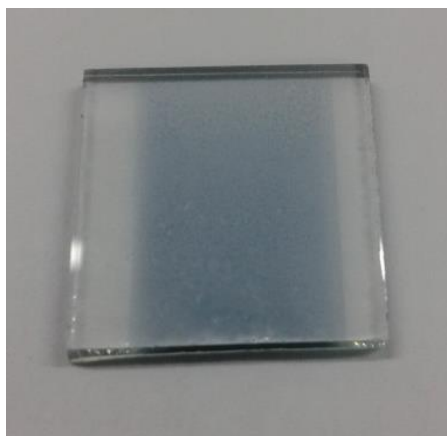


Figura 42. Capa de PEDOT:PSS por spray

	Volumen de PEDOT:PSS depositado	Temperatura	Presión N ₂	Distancia	Apertura Válvula
<i>Condiciones</i>	3 gotas	80°C	0,7 bar	10 cm	1/4

Tabla 10. Condiciones de deposición del PEDOT:PSS en spray.

5.3.1.2. Proceso de limpieza del PEDOT:PSS

Extraído el sustrato del Spincoat o tras el depósito de PEDOT:PSS mediante spray, el último paso es realizar su limpieza. Para ello, usamos un bastoncillo impregnado en isopropanol el cual pasamos por la superficie y bordes del sustrato. En concreto, y puesto que es necesario depositar la capa activa sobre la actual, por el lado del sustrato en el que hay ITO se debe limpiar una superficie menor que por la otra mitad. Debido a que este proceso se hace a mano, es complicado establecer unas dimensiones de limpieza reproducibles de un sustrato a otro, sin embargo, como regla



general se establece que por el lado ITO debemos meternos aproximadamente 2 mm de forma longitudinal, mientras que por el lado NO-ITO se debe limpiar hasta 5 mm tal y como se aprecia en la siguiente imagen.

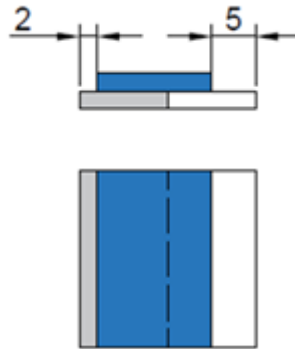


Figura 43. Dimensiones de limpieza del PEDOT:PSS

5.3.1.3. Proceso Post-limpieza del PEDOT:PSS

Finalmente, y una vez limpia de ITO la porción de superficie especificada anteriormente, metemos el sustrato al horno durante 10 minutos a 120°C ya que esta acción permitirá una mejora en la conductividad de huecos desde el PEDOT:PSS al ITO, debido sobre todo a que este calentamiento permite eliminar la humedad que pueda quedar dentro de la película.

5.3.2. Capa de ZnO (Célula Invertida)

El proceso que llevamos a cabo para la deposición de la capa de ZnO es muy similar al del PEDOT:PSS. Partimos del sustrato limpio de ITO, echamos la capa de ZnO y se finaliza realizando el proceso de limpieza.

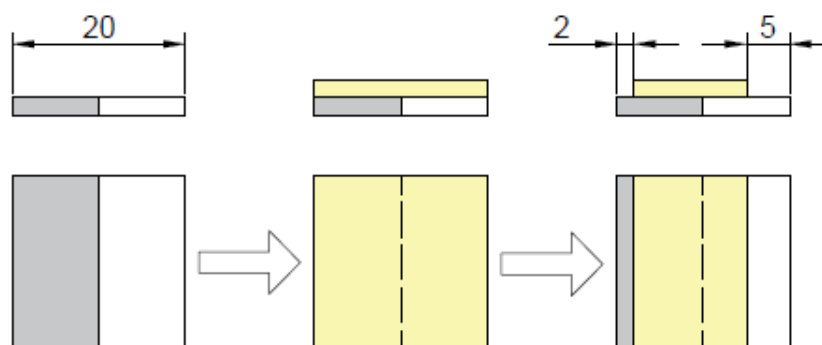


Figura 44. Proceso de deposición de ZnO (unidades en mm).

5.3.2.1. Deposición de ZnO

- **Mediante Spin Coating**

En este caso, antes de la deposición del ZnO, depositamos 4 gotas de Metoxietanol con una pipeta sobre el sustrato posicionado ya en el Spincoat. Cerramos



la tapa del dispositivo, seleccionamos la opción 3 del menú, se pone en marcha y se deja que gire durante 8 segundos debido a que un tiempo mayor de giro implicaría un secado completo del metoxietanol de forma que no mejoraría la adhesión del ZnO. Pasado este tiempo, pulsamos el botón de parada.

	Volumen de Metoxietanol depositado	Tiempo de giro	rpm
<i>OPCIÓN 3</i>	4 gotas	8 s	800

Tabla 11. Condiciones de deposición del Metoxietanol.

Inmediatamente después, echamos 260 μl de ZnO sobre el sustrato y manteniendo la opción 3 del menú, pulsamos el botón de marcha del dispositivo dejándolo en él hasta que finaliza el tiempo de giro indicado en la tabla siguiente.

	Volumen de ZnO depositado	Tiempo de giro	rpm
<i>OPCIÓN 3</i>	260 μl	240 s	800

Tabla 12. Condiciones de deposición del ZnO.

5.3.2.2. Proceso de limpieza del ZnO

El proceso de limpieza del ZnO sigue los mismos pasos que el del PEDOT:PSS. Para ello, usamos un bastoncillo impregnado en isopropanol el cual pasamos por la superficie y bordes del sustrato. En concreto, y puesto que es necesario depositar la capa activa sobre la actual, por el lado del sustrato en el que hay ITO se debe limpiar una superficie menor que por la otra mitad. Debido a que este proceso se hace a mano, es complicado establecer unas dimensiones de limpieza reproducibles de un sustrato a otro, sin embargo, como regla general se establece que por el lado ITO debemos meternos aproximadamente 2 mm de forma longitudinal, mientras que por el lado NO-ITO se debe limpiar hasta 5 mm tal y como se aprecia en la siguiente imagen.

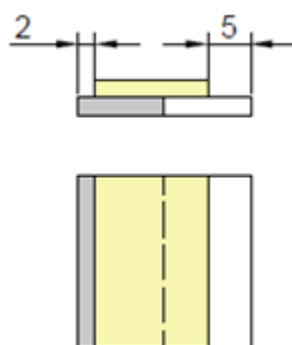


Figura 45. Dimensiones de limpieza del ZnO



5.3.2.3. Proceso Post-limpieza del ZnO

Para concluir, y una vez finalizado el proceso anterior, situamos el sustrato sobre el hornillo a 180°C durante 5 minutos. Cumplido este tiempo, el sustrato ya está preparado para depositar la capa activa sobre él.

5.3.3. Capa Activa

La deposición de la capa activa, al igual que sucedía para la de PEDOT:PSS, se puede realizar mediante diferentes métodos: spin coating, spray... pero independientemente de la técnica utilizada, el proceso que se sigue es el que se muestra en la Figura 46. Partimos del sustrato caliente, ya sea a 120°C (a) o a 180°C (b), a continuación, depositamos la C.A. y para finalizar, llevamos a cabo el proceso de limpieza con diclorobenceno.

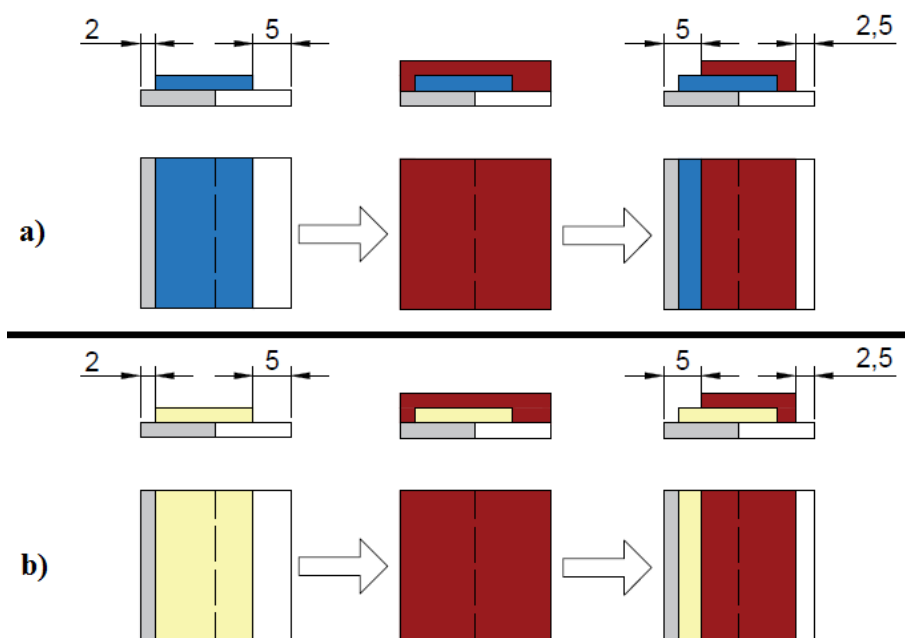


Figura 46. (a) Deposición de C.A. para célula normal. (b) Deposición de C.A. para célula invertida.

5.3.3.1. Deposición de la Capa Activa

La el proceso de deposición de la capa activa se va a describir sólo para los métodos utilizados en el presente TFM y, son los que se muestran a continuación.

- **Mediante Spin Coating**

Colocamos el sustrato en la placa central del spin coat y encendemos la bomba de vacío. Cogemos una micropipeta, ajustamos el volumen de la cantidad de capa activa que hemos decidido estudiar (como máximo probaremos con 120 μ l) con la rueda de graduación de volumen y colocamos la punta de plástico en el cuerpo de la micropipeta.



A continuación, procedemos a la aspiración de la cantidad de capa activa y para ello presionamos el botón pulsador hasta el primer tope. Después, colocamos la punta de la micropipeta sobre el sustrato y procedemos a depositar la capa activa apretando el pulsador, en primer lugar, suavemente hasta el primer tope y seguidamente más fuerte hasta el segundo tope para vaciar completamente la punta de plástico. El proceso de vaciado se debe realizar lo más uniformemente posible para que el sustrato quede cubierto de forma homogénea y completa. Para concluir, seleccionamos la opción 2 del menú, cerramos la tapa y le damos al botón de inicio “start”.

	Volumen de C.A. depositada	Tiempo de giro	rpm
<i>OPCIÓN 2</i>	Variable (de 60 a 120 μ l)	240 s	800

Tabla 13. Condiciones de deposición de la Capa Activa mediante Spin Coating.

Finalizado el tiempo de giro, extraemos el sustrato del spin coat y procedemos a su limpieza.

▪ Mediante Spray

En este caso, el sustrato se sitúa entre dos placas que lo mantienen en una posición fija mientras se pulveriza la capa activa sobre él. Una vez decidido el volumen que se desea depositar, seguimos el procedimiento descrito para la micropipeta en el párrafo anterior para llenado y, para el vaciado, que se realizará en el depósito del cuerpo del aerógrafo. Ya conectado el latiguillo procedente de la bombona de N₂ al cuerpo de la válvula del aire, abrimos la válvula de la bombona hasta que el manómetro llegue a 1,4 bar y, luego, abrimos ½ vuelta la válvula localizada en el extremo superior del aerógrafo (ver Figura 47) que regula mediante la aguja el paso la C.A. y del N₂. A continuación, tomamos el aerógrafo, y manteniendo una distancia de 10 cm entre la boquilla y el sustrato, presionamos el disparador a la vez que alternamos movimientos del aerógrafo en dirección norte-sur y este-oeste para lograr un pulverizado uniforme de la capa activa hasta vaciar por completo el depósito del aerógrafo.

	Volumen de C.A. depositada	Presión N ₂	Distancia	Apertura Válvula
<i>Condiciones</i>	Variable (de 60 a 120 μ l)	1,4 bar	10 cm	1/2

Tabla 14. Condiciones de deposición de la Capa Activa mediante Spray.



Figura 47. Aerógrafo

- **Mediante Doctor Blade**

Para realizar la deposición mediante Blade coating, previamente se deben haber realizado una serie de consideraciones en el software que permite el control numérico de la máquina. Es preciso especificar cuál es el espesor de la capa que queremos fabricar, así como la velocidad de desplazamiento de la cuchilla ya que es un parámetro aún más condicionante que el propio espesor. Por otra parte, a la hora de fijar el grosor de la capa, será necesario tener en cuenta también el espesor propio del sustrato utilizado para lograr una posición correcta de movimiento de la cuchilla en el eje de desplazamiento vertical o eje z.

	Volumen de C.A. depositada	Espesor del Sustrato	Espesor de C.A.	Velocidad
<i>Condiciones</i>	10 μ l	0,7 mm	50 μ m	Variable (1, 5, 10 y 20) mm/s

Tabla 15. Condiciones de deposición de la Capa Activa mediante Blade Coating.

Una vez especificadas las condiciones que muestra la tabla anterior, depositamos con la micropipeta le volumen de capa activa justo antes de la cuchilla sobre la superficie adyacente al sustrato que lo fija para evitar su movimiento, y le damos marcha al cursor del software que inicia el movimiento de la cuchilla en el eje y, de forma que cuando llega al final del sustrato, sobre él ha quedado una capa con un espesor de 50 μ m.

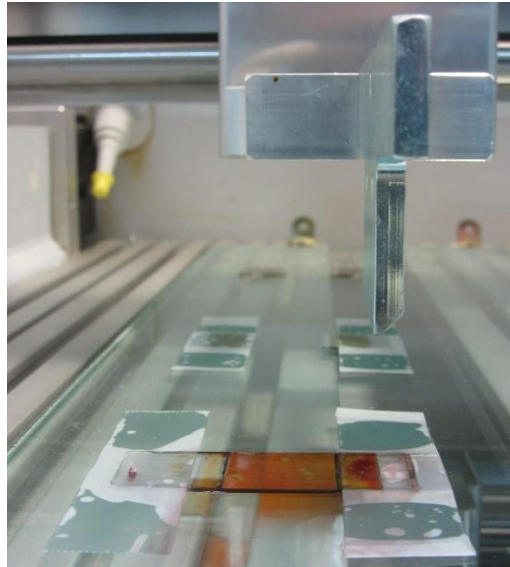


Figura 48. Sustrato tras la deposición por Blade Coating.

5.3.3.2. Proceso de limpieza de la Capa Activa.

El proceso de limpieza de la capa activa es muy similar a los expuestos anteriormente. En este caso, usamos un bastoncillo impregnado en diclorobenceno, el cual pasamos por la superficie y bordes del sustrato. En concreto, es por el lado del sustrato en el que aún hay ITO donde se debe limpiar una superficie mayor. Como consecuencia de realizar este proceso a mano, es complicado establecer unas dimensiones de limpieza reproducibles de un sustrato a otro, sin embargo, como regla general se establece que por el lado ITO debemos meternos aproximadamente 5 mm de forma longitudinal desde el borde del sustrato, mientras que por el lado NO-ITO se debe limpiar hasta 2,5 mm tal y como se observa en la imagen inferior.

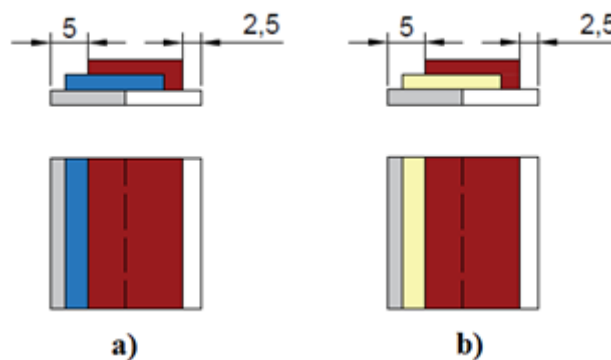


Figura 49. Limpieza de C.A. (a) Célula Estándar. (b) Célula Invertida.

Una vez finalizada la limpieza de la capa activa, el sustrato ya está preparado para la evaporación de los contactos metálicos. Sin embargo, para el *caso de células invertidas*, es necesario introducir en el horno los sustratos durante 30 minutos a 120°C antes de proceder a la evaporación de los contactos.



5.4. Evaporación de los contactos metálicos

La evaporación de los contactos metálicos es el último paso en la fabricación de las células. A continuación, se describen las acciones que se deben llevar a cabo para poder realizar la evaporación.

- El primer paso es darle forma al filamento de Tungsteno en el que se van a alojar los hilos metálicos que van a dar lugar a los contactos cuando se evaporen. En función del tipo de célula que estemos fabricando evaporaremos un metal u otro. Para células con estructura estándar se utiliza hilo de aluminio (Al), y para células con estructura invertida se usa hilo de plata (Ag). En ambos casos se sitúan 3 o 4 hilos dentro del filamento, que luego es introducido en la cámara de vacío (Figura 50).

	Célula Estándar	Célula Invertida
<i>Metal: 3 o 4 hilos</i>	Aluminio (Al)	Plata (Ag)

Tabla 16. Contacto metálico según la estructura de la célula.

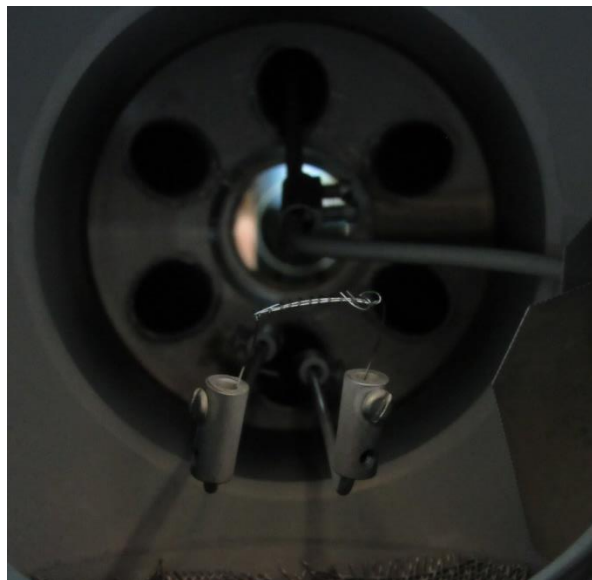


Figura 50. Filamento de Tungsteno con hilos metálicos situado en la cámara de vacío.

- Por otra parte, se toman todos los sustratos fabricados y se sitúan en una placa como la que se puede observar en la figura 51. La disposición en la que se colocan los sustratos es importante, ya que los contactos que se evaporan no deben entrar en contacto con la capa de ITO. Por ello, colocamos la zona del sustrato con ITO con orientación sur, ya que así puede ser protegida con una placa que evite la evaporación metálica en esa área.



Figura 51. Placa con sustratos in situ.

- Introducimos la placa dentro de la cámara de vacío, con la cara que se ve en la imagen superior orientada hacia el filamento de tungsteno. Cerramos la cámara y ponemos en marcha la bomba de vacío.
- Conectamos el controlador PFEIFFER, vigilando el parámetro de presión (nº 340), ya que cuando alcance el valor de 2,5mbar (2,5E0) hemos de poner en marcha la bomba del controlador.
- A continuación, además de la presión, debemos controlar la frecuencia de la bomba, y ver que su valor aumenta. Esto será síntoma de un buen funcionamiento. Así pues, chequearemos los parámetros de presión (nº 340) y frecuencia (nº 309), observando que a medida que se eleva el valor de la frecuencia, disminuye el de presión hasta que lleguen a 1000 Hz y 2,5E-5 mbar respectivamente.



Figura 52. Controlador PFEIFFER.



- Alcanzados los valores anteriores, nos cercioramos de que ambos potenciómetros están al mínimo y conectamos la fuente de tensión e intensidad. A continuación, subimos al máximo el potenciómetro del voltaje (para que no sea limitante) y vamos aumentando con el otro potenciómetro el valor de la intensidad de 0,5 A en 0,5 A cada 30 segundos.



Figura 53. Fuente de Tensión e Intensidad.

Habitualmente, se suele llegar hasta valores de intensidad de 4 o 4,5 A. Sin embargo, el valor tope que podemos alcanzar lo determina el filamento metálico al tornarse de un color marrón caramelo a rojo incandescente (Figura 54) formándose, a continuación, una o varias pequeñas gotas que serán las que se evaporarán en forma de contactos cuando abramos el “shutter”. En ese momento, mediremos el tiempo de evaporación con un cronómetro.

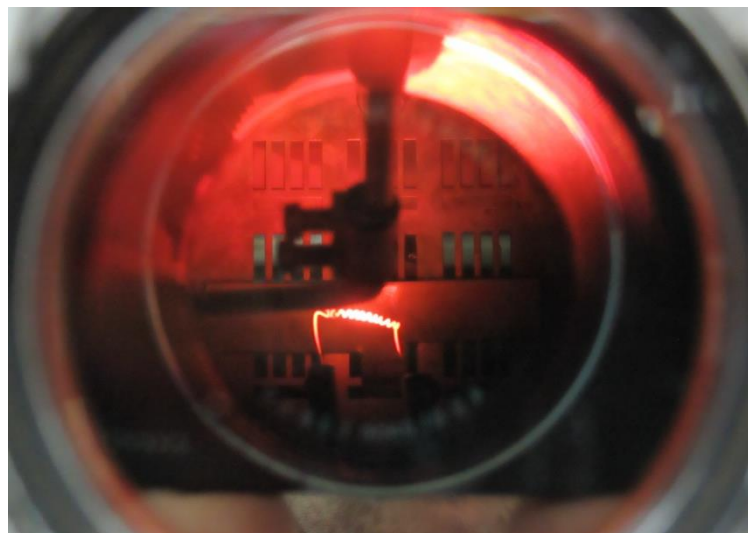


Figura 54. Evaporación de contactos metálicos.

- Cuando ya se han evaporado los contactos, cerramos el “shutter” y con el potenciómetro comenzamos a disminuir el valor de la intensidad tan lentamente como se ha subido. Paramos la bomba del controlador PFEIFFER, y nos cercioramos de que disminuye la frecuencia de rotación de esta. A continuación, paramos la bomba de vacío, esperamos a que disminuya la presión y abrimos la



cámara de vacío para sacar la placa que contiene el o los sustratos fabricados, quedando tal y como se muestra en la figura siguiente.

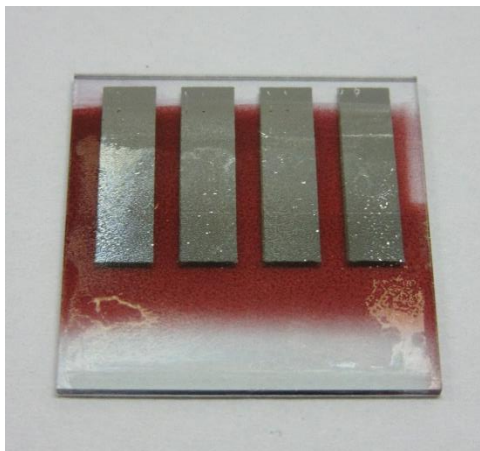


Figura 55. Célula Invertida tras la evaporación de los contactos metálicos.

5.5. Adquisición de Datos

En el caso de *células con estructura normal*, tras su fabricación, y para mejorar su PCE, las *metemos en el horno durante 10 minutos a 120°C*.

Una vez pasado este tiempo, las llevamos a un simulador solar (ver Figura 56) que reproduce las condiciones estándar de irradiancia, 1000 W/m^2 y AM, 1,5. Medimos su superficie, las alojamos en el soporte que está conectado a las fuentes de tensión e intensidad y ponemos en marcha la secuencia de caracterización y adquisición de datos mediante LabView, que nos proporcionará los resultados que se discuten en la sección 6 del presente documento.



Figura 56. Simulador Solar (ABET Technologies Sun 2000).



Para finalizar este apartado, mostramos las figuras 57 y 58, que resumen los pasos principales para el proceso de fabricación de las OSCs que se están desarrollando durante este proyecto.

I: Partimos de un sustrato cubierto por ITO.

II: Procedemos a la limpieza de la mitad del sustrato.

III: Depositamos el PEDOT:PSS (célula normal) o el ZnO (célula invertida) y realizamos su limpieza.

IV: Depositamos la Capa Activa y limpiamos el excedente de ésta.

V: Evaporamos los contactos metálicos, Al (célula normal) o Ag (célula invertida), y medimos sus parámetros característicos.

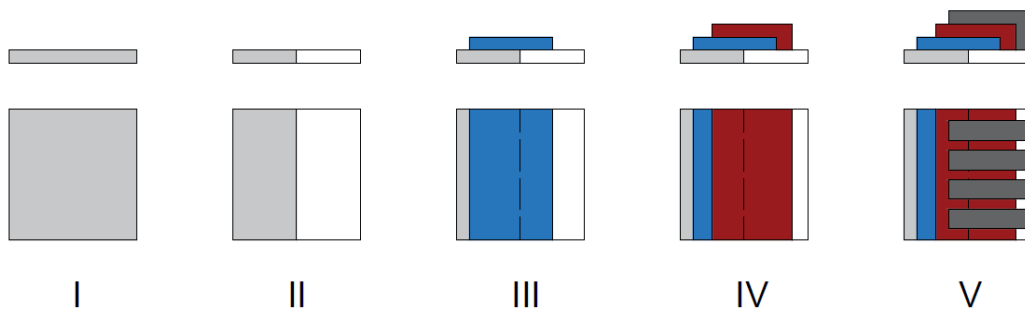


Figura 57. Proceso de Fabricación de una Célula Normal

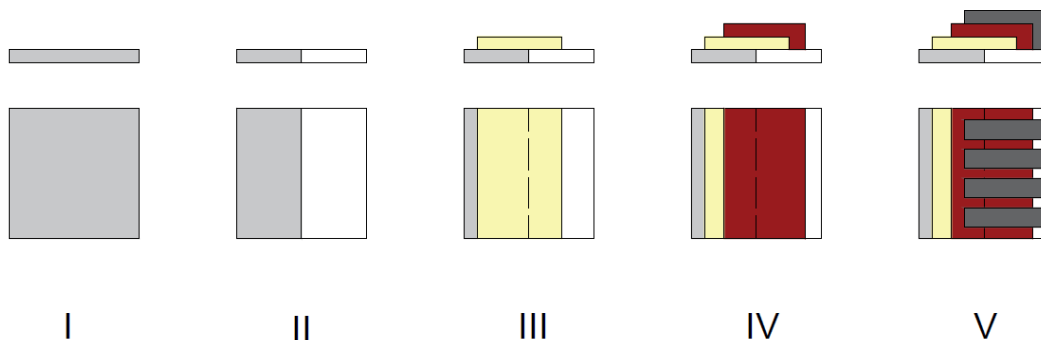


Figura 58. Proceso de Fabricación de una Célula Invertida.

En la siguiente imagen se puede observar la superficie de las células fabricadas (rayadas en blanco) y la nomenclatura que se ha asignado a cada una de ellas.

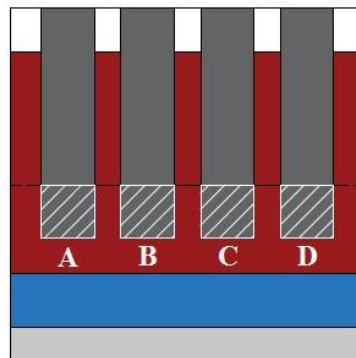


Figura 59. Células Solares Orgánicas



6. Análisis y Discusión de Resultados

En este apartado van a ser expuestos los resultados obtenidos tras someter a nuestras células a las condiciones de irradiación solar que nos permiten estudiar sus parámetros característicos, y así determinar la calidad de las células fabricadas. La siguiente figura muestra un esquema de los métodos empleados durante la elaboración, además de los parámetros que han podido ser estudiados.

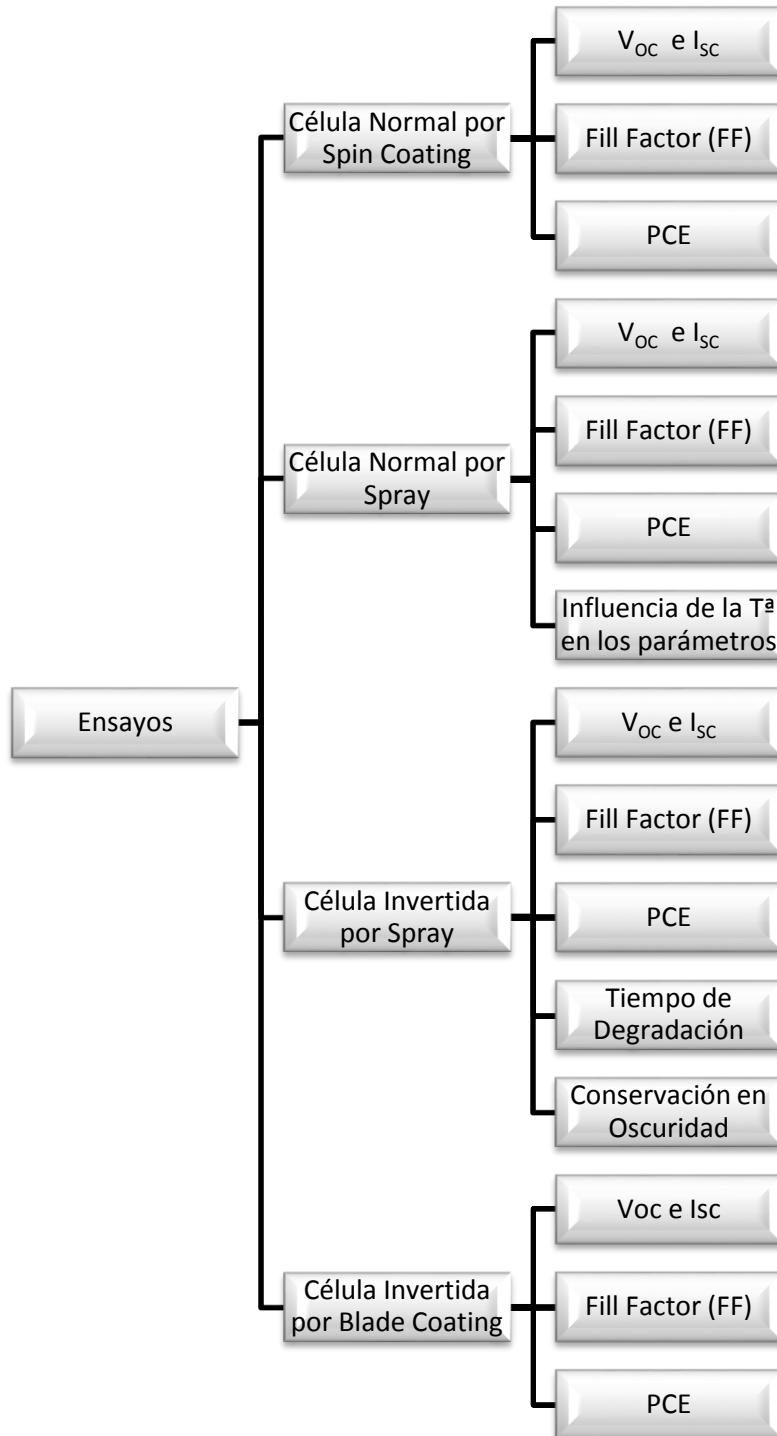


Figura 60. Esquema de los parámetros estudiados.



Antes de proceder al análisis de resultados, es preciso mencionar que durante un período de, aproximadamente, 2 meses no conseguimos que ninguna de las células normales fabricadas por spray superara el valor de 0,1% de PCE. No se ha podido determinar si la causa de este suceso se debe a: alguna impureza caída durante la deposición de alguna capa que ha impedido una buena conducción de los huecos y/o electrones, a la contaminación de alguno de los materiales utilizados o a las condiciones atmosféricas durante las cuales fabricábamos las células.

Por esta razón, no se van a presentar valores medios de resultados, ya que al ser bastante dispares no hay una tendencia clara sobre ellos, sino que lo haremos para el sustrato cuyas células han mostrado un mayor PCE.

6.1. Resultados para Célula Normal por Spin Coating

De todas las células fabricadas por spin coating, aquella que presentó unos mejores resultados fue la célula “A”, realizada el día 30/06/2015 y perteneciente al sustrato denominado como JOSCA4. En este caso, el área de las células es de 12 mm² y la deposición de capas (ZnO y capa activa) se realizó por spin coating. A continuación, mostramos una tabla resumen con algunos de sus parámetros característicos.

Parámetros	JOSCA A	JOSCA B	JOSCA C	JOSCA D
<i>Voc (V)</i>	0,60	0,60	0,60	0,60
<i>Jsc (mA/cm²)</i>	-5,56	-5,16	-2,61	-3,31
<i>Vmpp (V)</i>	0,27	0,27	0,27	0,27
<i>Pmpp (mW/cm²)</i>	-0,93	-0,81	-0,37	-0,46
<i>PCE (%)</i>	0,93	0,81	0,37	0,456
<i>FF</i>	27,92	26,18	23,49	22,96

Tabla 17. Resultados para células por Spin Coating. (C.A.:120μl).

La medida de la corriente de las células ha sido realizada en un intervalo de tensión que ha ido desde -1V a 1V. No obstante, el rango que nos permite la representación de la intensidad por unidad de superficie (densidad de corriente, J) y de la tensión de la célula será desde (0, Jsc) hasta (Voc, 0) pudiendo así determinar desde el punto de máxima potencia (mpp), hasta el factor de llenado o la eficiencia.

A continuación, representamos dos gráficos. El primero será el de “tensión – densidad de corriente (V, J)” y el segundo mostrará la tensión frente a la potencia por unidad de superficie (V, P). El análisis combinado de ambos nos permite, ya desde un inicio, determinar a simple vista qué células presentan mejores propiedades.



6.1.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia.

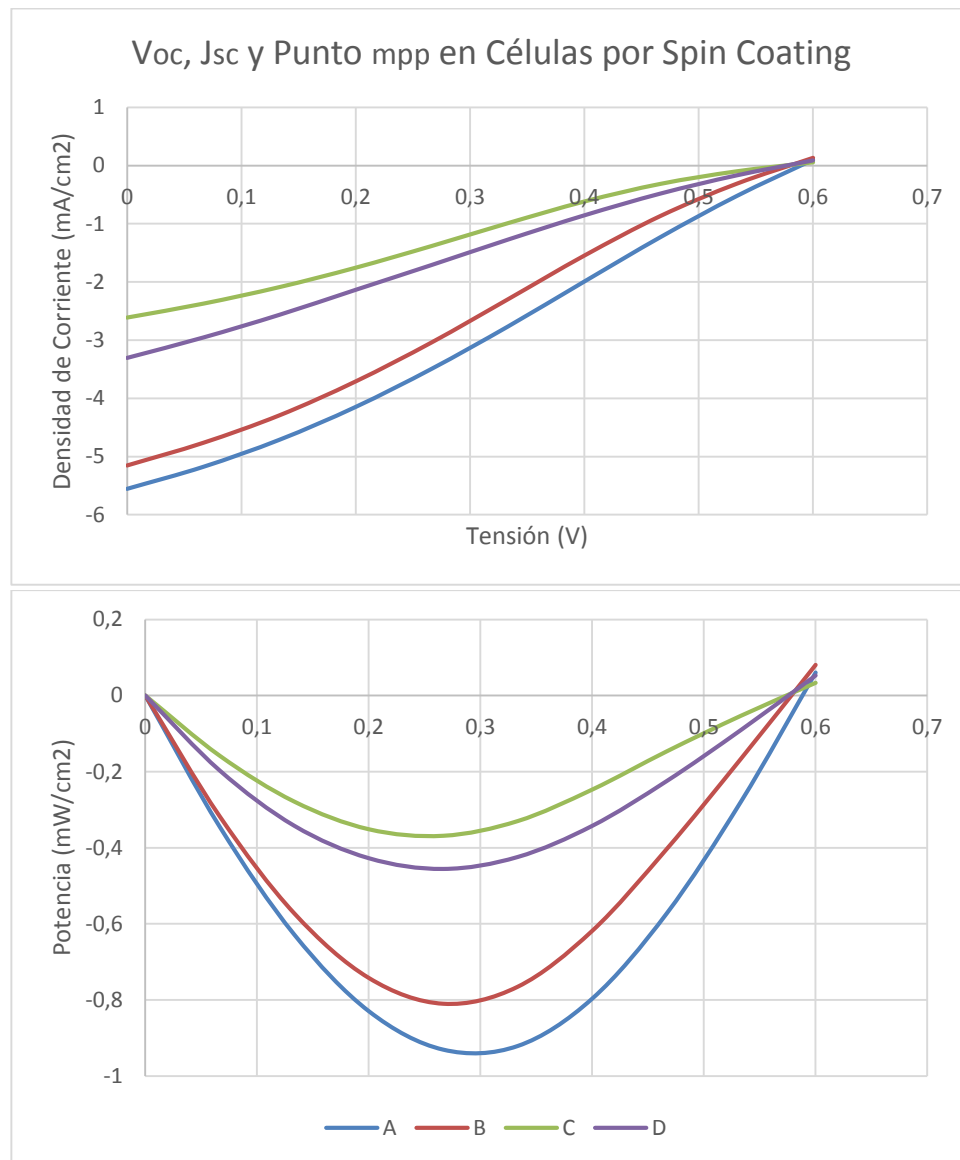


Figura 61. Voc, Jsc y Punto mpp en células por Spin Coating.

En la imagen superior observamos como en unas condiciones de Voc iguales para todas las células, es el parámetro "Jsc" el que varía para cada una de ellas. Así pues, advertimos cómo el mejor resultado de densidad de corriente lo presenta la célula "A" ($-5,56 \text{ mA/cm}^2$), siendo menores en el resto. En el gráfico V-P se puede visualizar como es, también, la célula "A" la que posee un mayor valor de potencia por unidad de superficie, tanto en su punto máximo ($-0,93 \text{ mW/cm}^2$), como en el resto de los puntos de la curva comparados.

De los resultados anteriores, también podemos extraer otras conclusiones. Debido a que el PCE depende de la potencia máxima, y que ésta define al factor de llenado (FF), podemos afirmar que, la célula que presente un punto de máxima potencia más elevado (V_{mpp} , I_{mpp}) y unos valores menores de Jsc y Voc, concluirá en un mayor FF, y por lo general, en un mayor PCE. Por tanto, y a la espera de analizar más



adelante los datos de FF y PCE, ya podemos establecer que será la célula “A” la que posee mayores resultados de estos parámetros.

6.1.2. Fill Factor (FF)

Antes de pasar a la representación del factor de llenado (FF) para cada una de las células, recordamos que éste se define como:

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}xima}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

Así pues, cuanto más aumente la potencia máxima o más disminuya el producto de Voc por Isc, mayor será el valor del factor de llenado. En la figura inferior se muestran los valores de FF para cada una de las células del sustrato analizado.

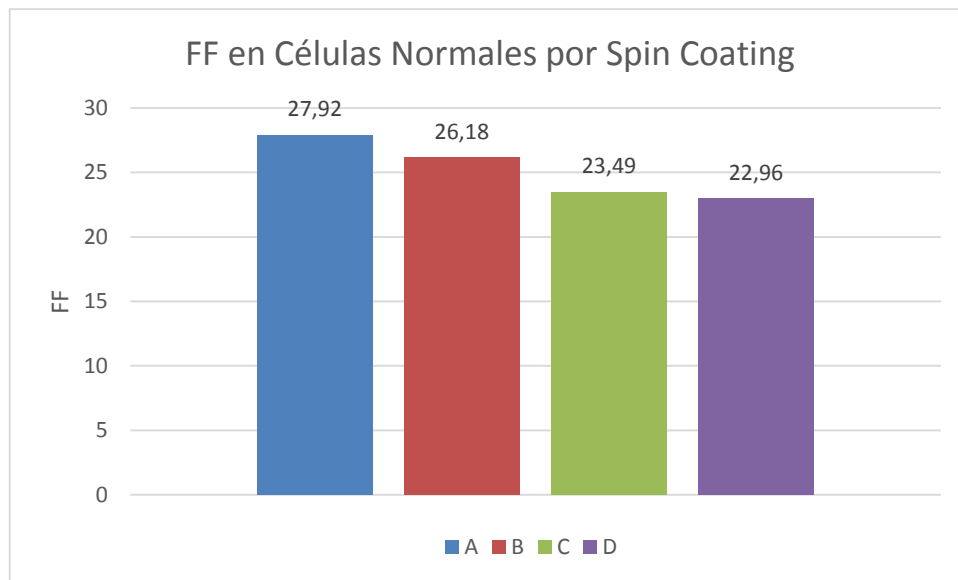


Figura 62. FF en células normales por Spin Coating

Al contemplar el gráfico superior, tal y como intuíamos al ver la gráfica de la figura 61, se observa que la célula que presenta un mayor FF es la “A” (27,92), seguida en orden descendente de valores, por “B”, “C” y “D”.

6.1.3. PCE

Finalmente, presentamos el valor de PCE resultado de la caracterización de las células, no sin antes recordar que la eficiencia viene definida por la siguiente expresión:

$$PCE = \frac{P_{m\acute{a}xima}}{P_{incidente}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{G \cdot \acute{A}rea}$$

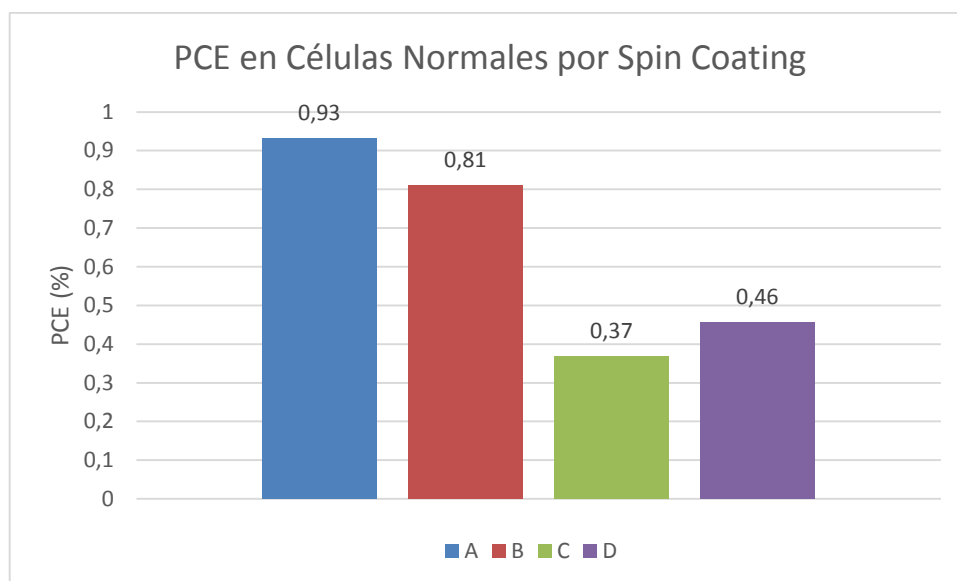


Figura 63. PCE en células normales por Spin Coating.

En la figura 63 se muestran los resultados de la representación de los valores de eficiencia para las células fabricadas por spin coating. Observamos como la célula "A" muestra el máximo de eficiencia de todas las fabricadas en este sustrato, concretamente posee un PCE de 0,93%. Continuando con el análisis, advertimos como la célula "C", a pesar de poseer un factor de llenado un 2,27% mayor que el de "D", presenta un menor valor de eficiencia. La razón de ello es que "C" tiene un menor valor de I_{sc} que "D", y consecuentemente, al poseer ambas células unos valores de FF muy similares, el PCE de C (0,37%) es inferior al de "D" (0,46%).

6.2. Resultados para Célula Normal por Spray

En este caso, el sustrato que presentó mejores resultados de eficiencia se realizó el 19/02/2015, denominándose OSC8 y poseyendo una superficie por célula de 6mm^2 . El proceso de fabricación ha sido mixto, es decir, en este sustrato se han utilizado dos técnicas. La deposición de PEDOT:PSS se ha hecho con spin coating y la capa activa se ha pulverizado mediante aerógrafo, o lo que es lo mismo, por spray. En la siguiente tabla se recogen los parámetros más representativos de este sustrato.

Parámetros	JOSC4 A	JOSC4 B	JOSC4 C	JOSC4 D
V_{oc} (V)	0,60	0,60	0,60	0,60
J_{sc} (mA/cm^2)	-5,24	-6,48	-6,77	-7,79
V_{mpp} (V)	0,33	0,33	0,33	0,33
P_{mpp} (mW/cm^2)	-0,95	-1,28	-1,27	-1,58
PCE (%)	0,95	1,28	1,27	1,58
FF	30,34	32,93	31,15	33,81

Tabla 18. Resultados para células normales por Spray. (C.A.:120 μl).



6.2.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia

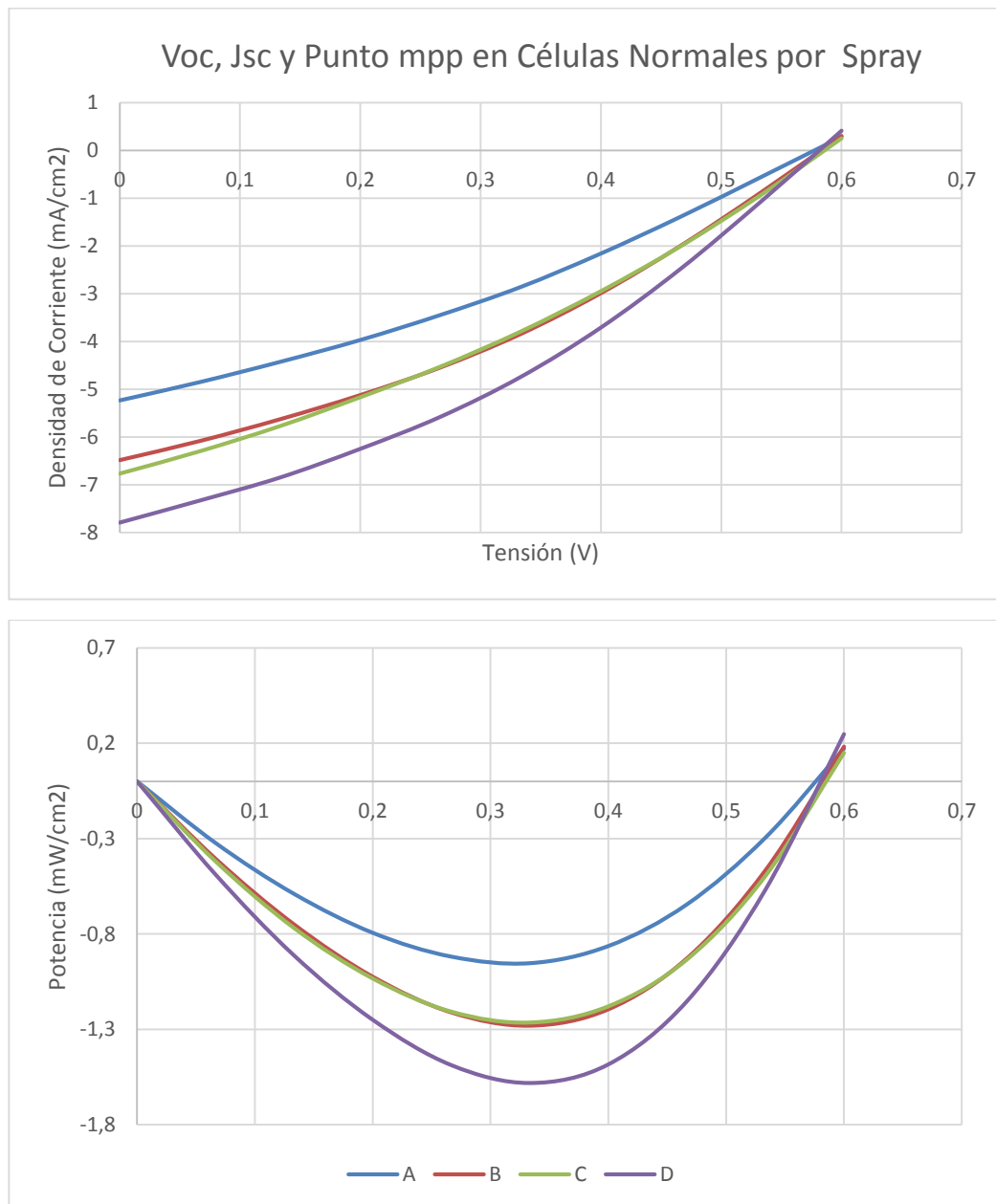


Figura 64. Voc, Jsc y Punto mpp en células normales por Spray.

La figura 61 muestra la representación de la tensión frente a la densidad de corriente, y bajo ésta, la relación existente entre la tensión y la potencia por unidad de área. En la primera observamos cómo la célula "D" presenta una densidad de corriente muy superior al resto ($-7,79 \text{ mA/cm}^2$), mientras que "B" y "C" exhiben unos valores muy similares. Por otra parte, en la segunda gráfica, es también la célula D la que alcanza un mayor valor de potencia ($-1,58 \text{ mW/cm}^2$), de lo que concluimos que presentará mejores resultados de eficiencia.



6.2.2. Fill Factor (FF)

Tal y como vemos en la imagen siguiente, la célula "D" es la que posee mayor FF (33,81) de todas las presentes en el sustrato. A continuación, y de mayor a menor valor, siguen los factores de llenado de "B", "C" y, finalmente el de "A" que es un 10,27% menor que el de "D".

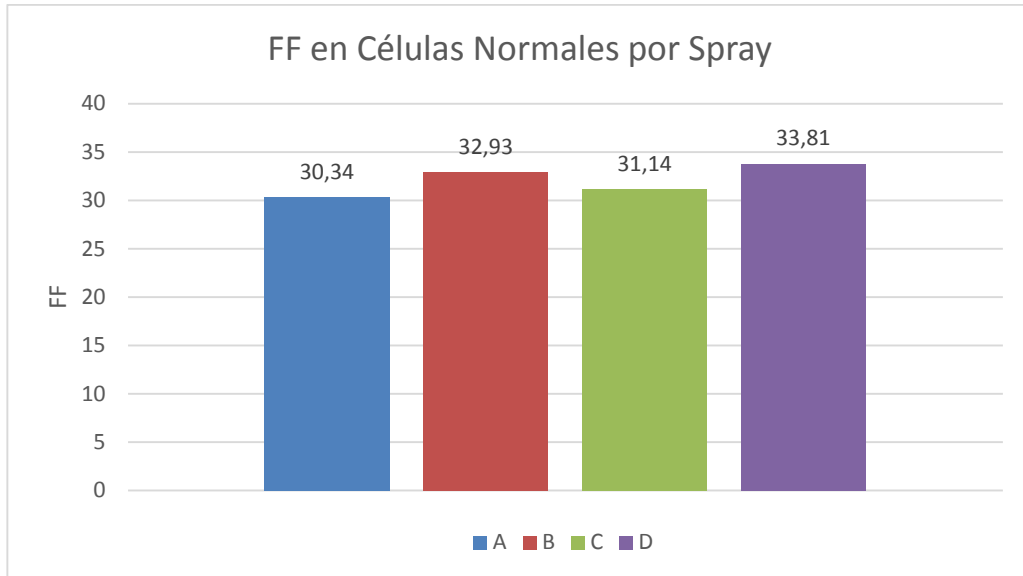


Figura 65. FF en Células Normales por Spray

6.2.3. PCE

En la imagen posterior observamos, como ya esperábamos al analizar los parámetros anteriores, que la célula "D" posee la mejor eficiencia (1,58%) de todas las de este sustrato. También observamos que, debido a los valores tan similares de FF y de i_{sc} , las células "B" y "C" presentan unos valores de PCE prácticamente idénticos. Finalmente, destacamos que existe una diferencia de un 39,71% entre la máxima eficiencia y la mínima, es decir, entre la de "D" y "A".

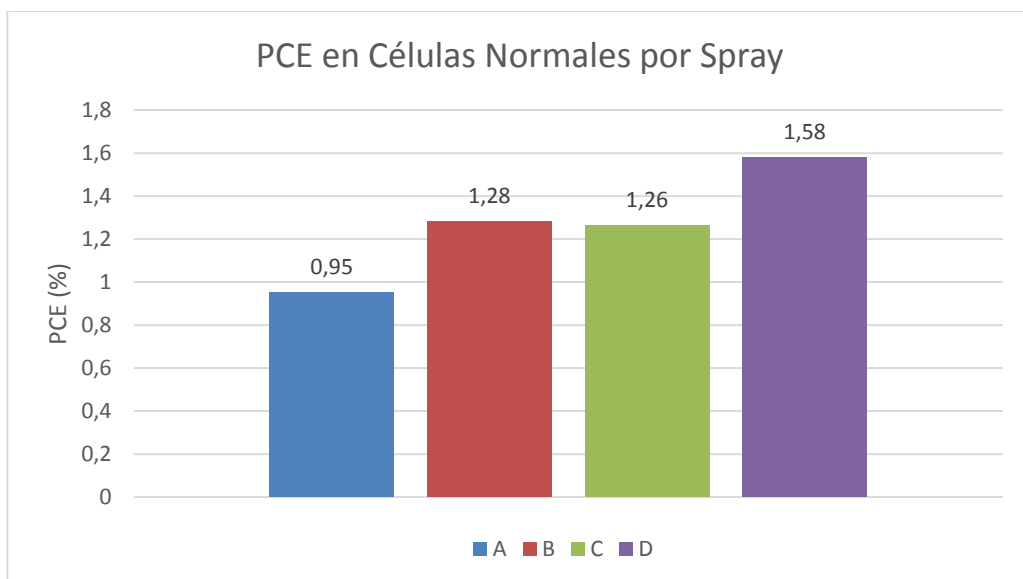


Figura 66. PCE en células Normales por Spray.



6.2.4. Influencia del Annealing

Durante la descripción del proceso experimental se mencionó que un calentamiento de los sustratos después de la evaporación de los contactos metálicos (células normales), mejoraba el PCE de las células fabricadas. Así pues, la inclusión de este apartado, y el estudio que conlleva, se debe a la intención de comprobar si dicha afirmación es cierta, tal y como aseguran algunos autores en sus publicaciones.

Para realizar esta comparativa bastó con medir los parámetros característicos de las células tras sacar los sustratos de la cámara de vacío, y posteriormente, meterlas al horno durante 10 minutos a 120°C, y volver a medirlas. Los resultados logrados se recogen en el siguiente cuadro.

Célula	Sin Annealing		Con Annealing		Resultados	
	PCE (%)	FF	PCE (%)	FF	Incremento PCE (%)	Disminución FF (%)
A	0,09	37,99	0,95	30,34	90,37	25,20
B	0,12	38,28	1,28	32,93	91,04	16,26
C	0,15	32,74	1,27	31,14	88,36	5,13
D	0,23	35,68	1,58	33,81	85,78	5,52

Tabla 19. Estudio de la influencia del Annealing en células normales.

Según se aprecia en la tabla anterior, existe una diferencia notable en los valores de PCE al realizar, o no, el “annealing”. Para los casos estudiados, el incremento de los valores de eficiencia de un caso frente al otro en una misma célula oscila entre el 85% y el 91%, así que, este calentamiento se traduce en un aumento espectacular del PCE a causa de la eliminación de la humedad interna de la película y la mejora del movimiento de huecos y electrones. En la figura 67 se puede observar de una forma más visual los datos de PCE recogidos en la tabla anterior. A pesar de que es la célula “D” la que consigue mayor eficiencia (1,58%) tras realizar el annealing, es “B” la que más aumenta su rendimiento respecto a su valor inicial, logrando un incremento del 91%.

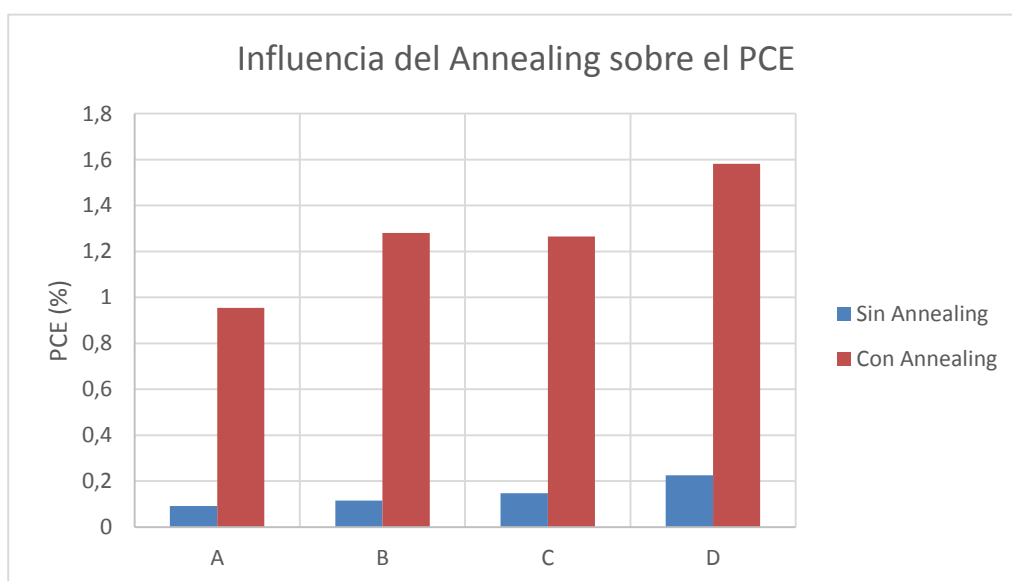


Figura 67. Influencia del annealing sobre el PCE.



En contra de lo que sucede con el PCE, el annealing sobre las células produce un efecto negativo sobre el factor de llenado que, aunque no demasiado, se reduce entre un 5% y un 25% dependiendo de la célula caracterizada, como se puede observar en el siguiente diagrama de barras.

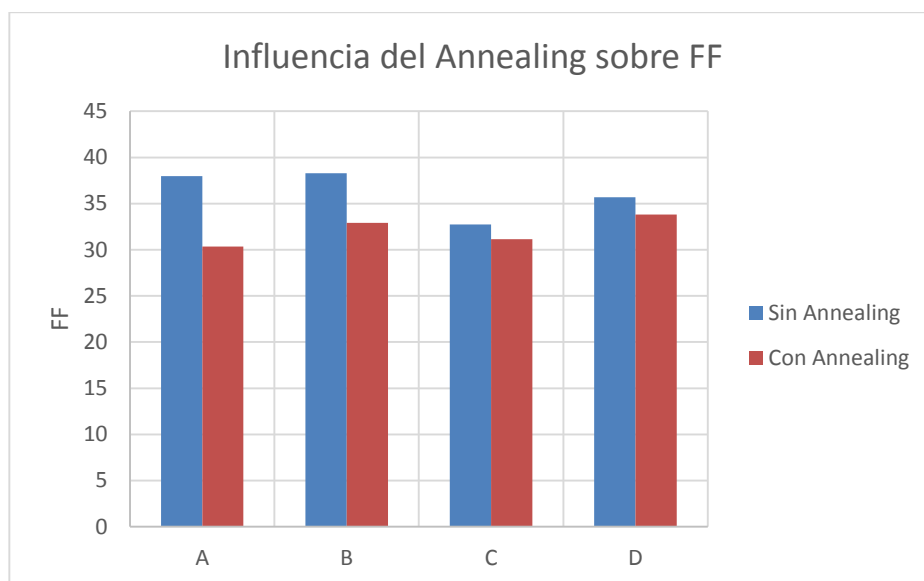


Figura 68. Influencia del annealing sobre FF.

Por tanto, y a la vista de los resultados conseguidos, durante todo el proceso de fabricación de células hemos realizado un “annealing” puesto que el aumento en porcentaje de PCE compensa con creces la pequeña disminución en el valor del factor de llenado que produce el aumento de la temperatura de las células durante el tiempo que éstas permanecen en el horno.

6.3. Resultados para Célula Invertida por Spray

El proceso de fabricación llevado a cabo el 22/07/2015 sobre el sustrato JOS3 dio lugar a los mejores resultados de todas las células fabricadas mediante este método, que consistió en depositar ZnO mediante Spin Coating y capa activa mediante spray, dando lugar a células de 7 mm². A continuación se puede observar la tabla donde se muestran los parámetros característicos de las células de nuestro sustrato.

Parámetros	JOS3 A	JOS3 B	JOS3 C	JOS3 D
<i>V_{oc}</i> (V)	0,47	0,53	0,47	0,53
<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	-6,08	-8,00	-6,88	-7,59
<i>V_{mpp}</i> (V)	0,27	0,33	0,27	0,33
<i>P_{mpp}</i> (mW/cm ²)	-0,94	-1,68	-1,21	-1,73
<i>PCE</i> (%)	0,94	1,68	1,21	1,73
<i>FF</i>	33,28	39,33	37,62	42,67

Tabla 20. Resultados para células invertidas por Spray. (C.A.:60μl).



6.3.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia

En la figura siguiente se muestra, tal y como hemos realizado en los casos previos, los gráficos de "Tensión vs Densidad de corriente" y de "Tensión vs Potencia por unidad de área". De las imágenes, podemos concluir que las células "B" y "D" poseen resultados muy similares tanto en densidad de corriente (-8,00 y -7,59 mA/cm², respectivamente) como en su potencia (-1,68 y -1,73 mW/cm²), por lo que para determinar cuál es de ellas es mejor, tendremos que analizar las gráficas de FF y PCE de los siguientes subapartados.

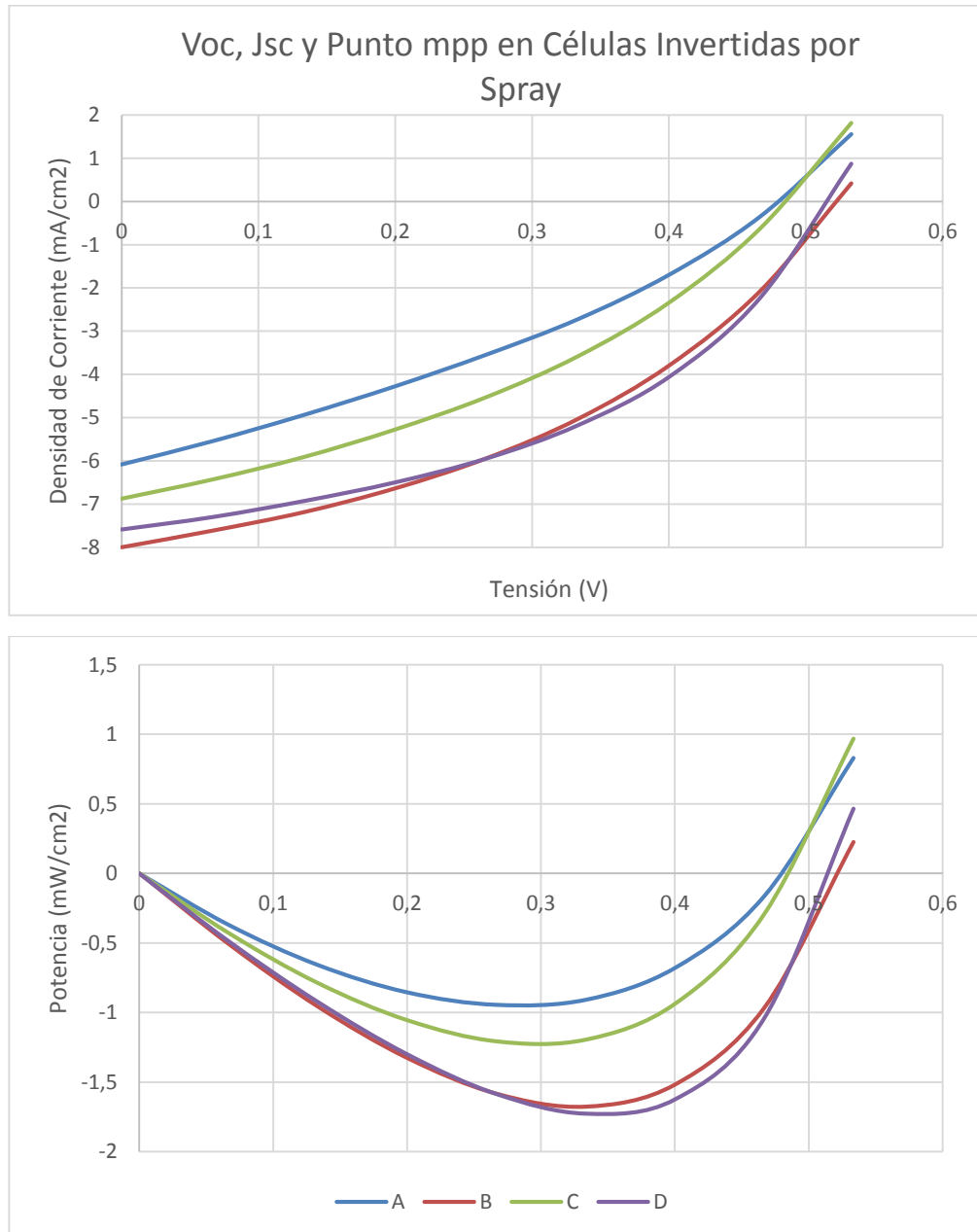


Figura 69. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia en células Invertidas por Spray.



6.3.2. Fill Factor (FF)

En el siguiente diagrama de barras se aprecia claramente que es la célula "D" la que posee un mayor factor de llenado (42,67), siendo el de "B" un 7,83% menor respecto al FF de "D". Por lo tanto, tal y como veremos a continuación, el mayor valor de eficiencia pertenecerá a la célula "D".

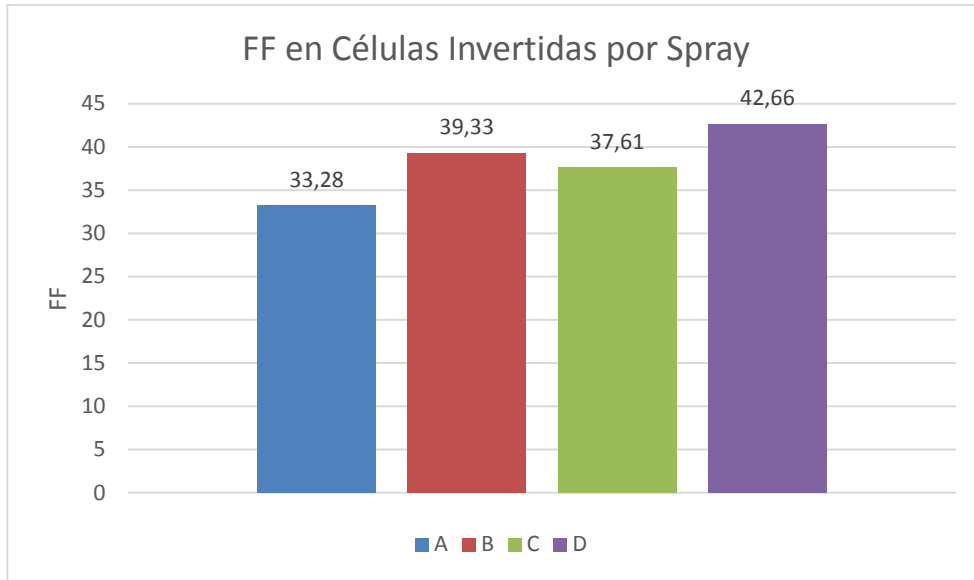


Figura 70. FF en células Invertidas por Spray.

6.3.3. PCE

El gráfico siguiente, no hace más que corroborar la hipótesis realizada en el subapartado anterior, es decir, que la célula "D" posee el mejor resultado de eficiencia (1,73%) de todas las presentes en el sustrato, siendo un 2,82% la diferencia en porcentaje entre el PCE de "B" y "D".

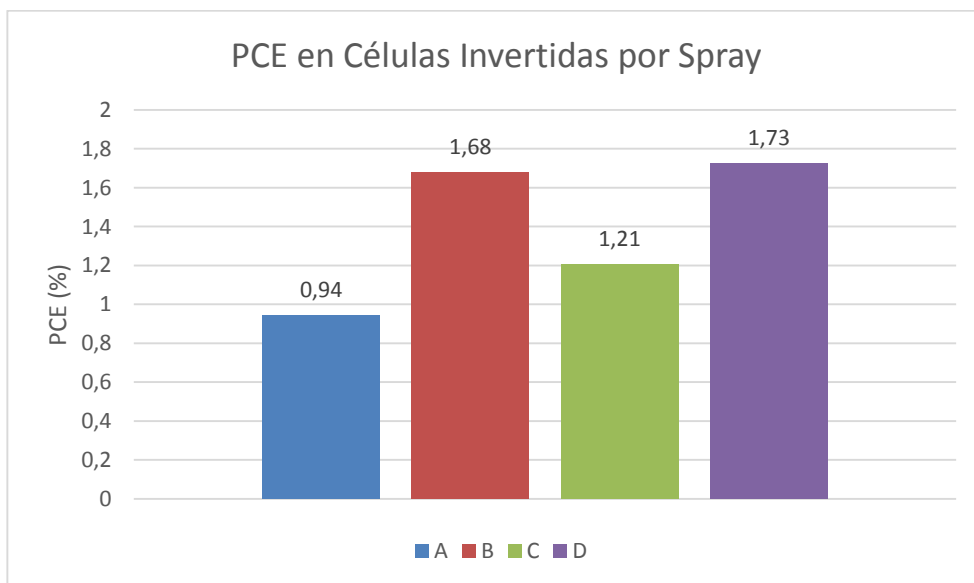


Figura 71. PCE en células Invertidas por Spray.



6.3.4. Tiempo de Degradación

El aspecto más determinante, tras el PCE, en una célula que se va a utilizar en un dispositivo fotovoltaico seguramente sea el tiempo de degradación, es decir, el tiempo durante el cual la célula va a mantener unas condiciones de operación aceptables. En nuestro estudio hemos establecido que el valor máximo aceptable hasta el cual se puede reducir el PCE, en condiciones normales de funcionamiento, sería el 80% del máximo logrado por la célula tras medirla cuando ha sido fabricada.

Para realizar dicho estudio, escogimos el sustrato anterior, JOS3, y normalizamos las eficiencias para mostrar el tanto por ciento de PCE que las células van perdiendo bajo condiciones de operación estándar en el simulador solar.

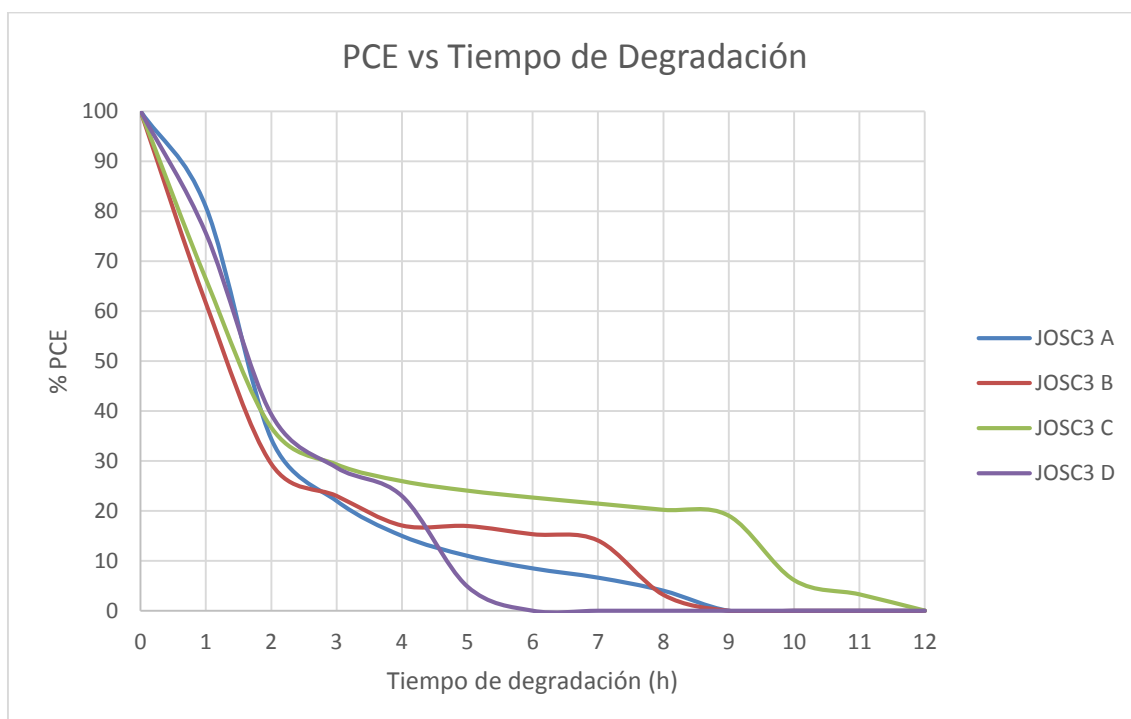


Figura 72. PCE vs Tiempo de Degradación.

Según podemos apreciar en la figura 72, los resultados obtenidos no son muy alentadores para nuestra condición límite del 80% de PCE, ya que sólo una célula ha sido capaz de mantenerse por encima de este tope, y sólo durante la primera hora de funcionamiento, puesto que en la segunda hora, el tanto por ciento se redujo al 40. Cabe destacar que, paradójicamente, la célula de la que hablamos, es la célula con menor eficiencia (0,94%) de todo el sustrato, es decir, de la célula "A". Este resultado va en contra de lo que cabría esperar, ya que en un primer momento es plausible pensar que sea la célula con mayor eficiencia la que más tarde en degradarse, y sin embargo, "D" bajó del 80% antes de que pasara una hora en condiciones de iluminación.

Por tanto, no podemos concluir que un mayor PCE permita un mayor tiempo de uso de la célula fotovoltaica en cuestión.



Si analizamos la tendencia que siguen los valores de los factores de llenado, observamos un descenso inicial en todos los casos, pero sorprendentemente, tras este período de 2 o 3 horas funcionando, se produce una estabilización o incluso un aumento del valor de FF en algunos casos. Por tanto, en vista de que FF tiende a aumentar según funcionan los dispositivos, para que, tal y como hemos visto, disminuya el PCE, también deben hacerlo Voc e Isc, debido sobre todo al empeoramiento en la generación y recolección de los portadores de carga generados.

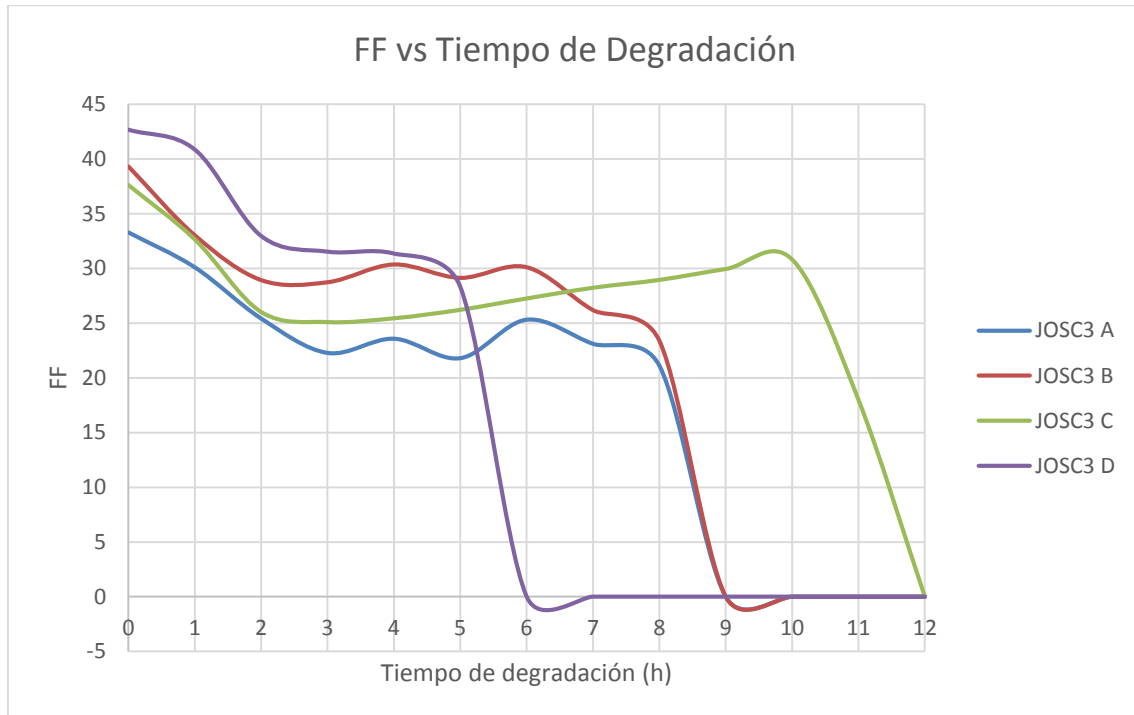


Figura 73. FF vs Tiempo de Degradación

6.3.5. Conservación en Oscuridad

Otro aspecto interesante para una posible fabricación en serie de OSC's sería poder almacenarlas sin que se vean afectados sus parámetros característicos por el tiempo que transcurra entre la elaboración de éstas y su puesta en funcionamiento.

Cabe destacar que este estudio se decidió llevar a cabo durante una de las últimas sesiones de laboratorio, la del día 23/7/2015, por lo que, al utilizar el mejor sustrato analizando el tiempo de degradación, para realizar este ensayo, tomamos el segundo mejor sustrato del día, es decir, el JOSC5.

La primera medición fue realizada el mismo día de su fabricación y la última se llevó a cabo 40 días después de ella, con un período intermedio de un mes sin realizar ninguna medida. Así pues, pasamos a mostrar los resultados obtenidos.

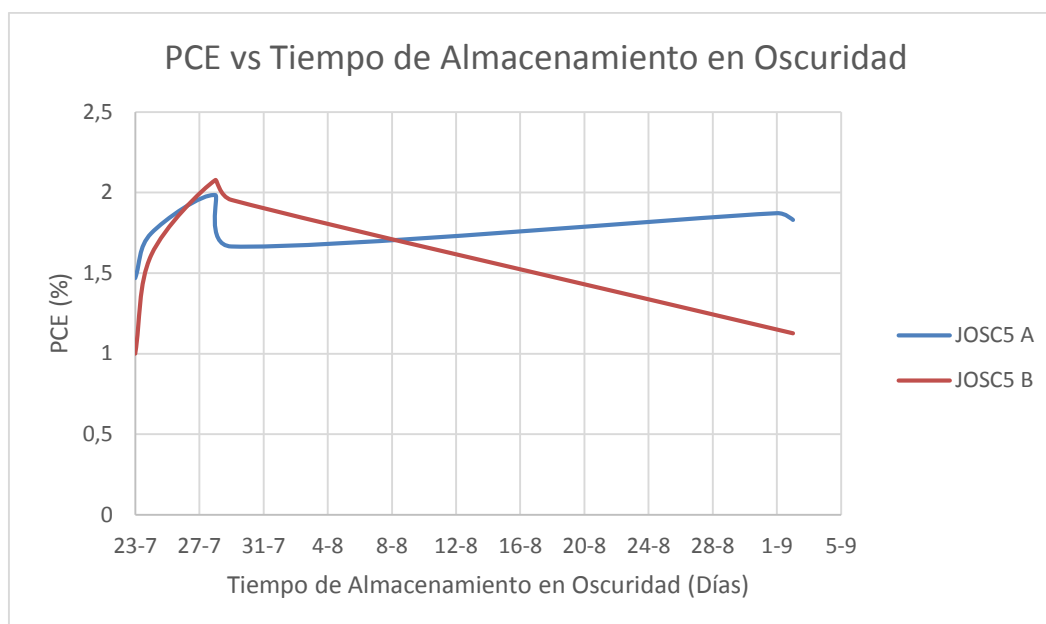


Figura 74. PCE vs Tiempo de Almacenamiento en Oscuridad.

La figura 74 muestra el valor de PCE en función del tiempo de almacenamiento para las dos células del sustrato que presentaron mejor eficiencia, ya que las otras dos no mostraron señal alguna de eficiencia al día siguiente de su elaboración. Estudiando el gráfico anterior se aprecia un fenómeno curioso, la mejora del PCE tras realizar el almacenamiento del sustrato en oscuridad. Con el paso del tiempo, se observa como los valores de PCE van disminuyendo, sin embargo, en la última medida que se realizó, ninguna de las dos células presentaban un valor menor del mostrado inicialmente. La célula "A" partía de un 1,47% mientras que la "B" lo hacía de un 1%, y finalmente, quedaron con un 1,83% y un 1,12% respectivamente, por lo que tras más de un mes almacenadas mantuvieron, e incluso mejoraron sus condiciones iniciales.

6.4. Resultados para Célula Invertida por Blade

En este caso, y debido al proceso de fabricación se establecieron unas condiciones de volumen y espesor de capa activa fijas (10 μl y 50 μm respectivamente) para poder estudiar cómo afectaba la velocidad de la cuchilla a los parámetros característicos. El sustrato que presentó mejores resultados de eficiencia se realizó el 10/09/2015, denominándose JOSCV10, puesto que su velocidad fue de 10 mm/s (sobrepasando los resultados para las velocidades de 1, 5 y 20 mm/s), y poseyendo una superficie por célula de 9 mm^2 . En este caso, el ZnO fue depositado mediante Spin Coating y el espesor de capa activa fijado mediante Blade. En la siguiente tabla se recogen los parámetros más representativos de este sustrato.



Parámetros	JOSCV10 A	JOSCV10 B	JOSCV10 C	JOSCV10 D
V_{oc} (V)	-	0,53	0,53	0,53
J_{sc} (mA/cm^2)	-	-5,340	-5,53	-4,92
V_{mpp} (V)	-	0,40	0,33	0,40
P_{mpp} (mW/cm^2)	-	-1,50	-1,31	-1,35
PCE (%)	-	1,50	1,31	1,35
FF	-	52,83	44,49	51,52

Tabla 21. Resultados para células invertidas por Blade. (C.A.:10 μ l).

6.4.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia

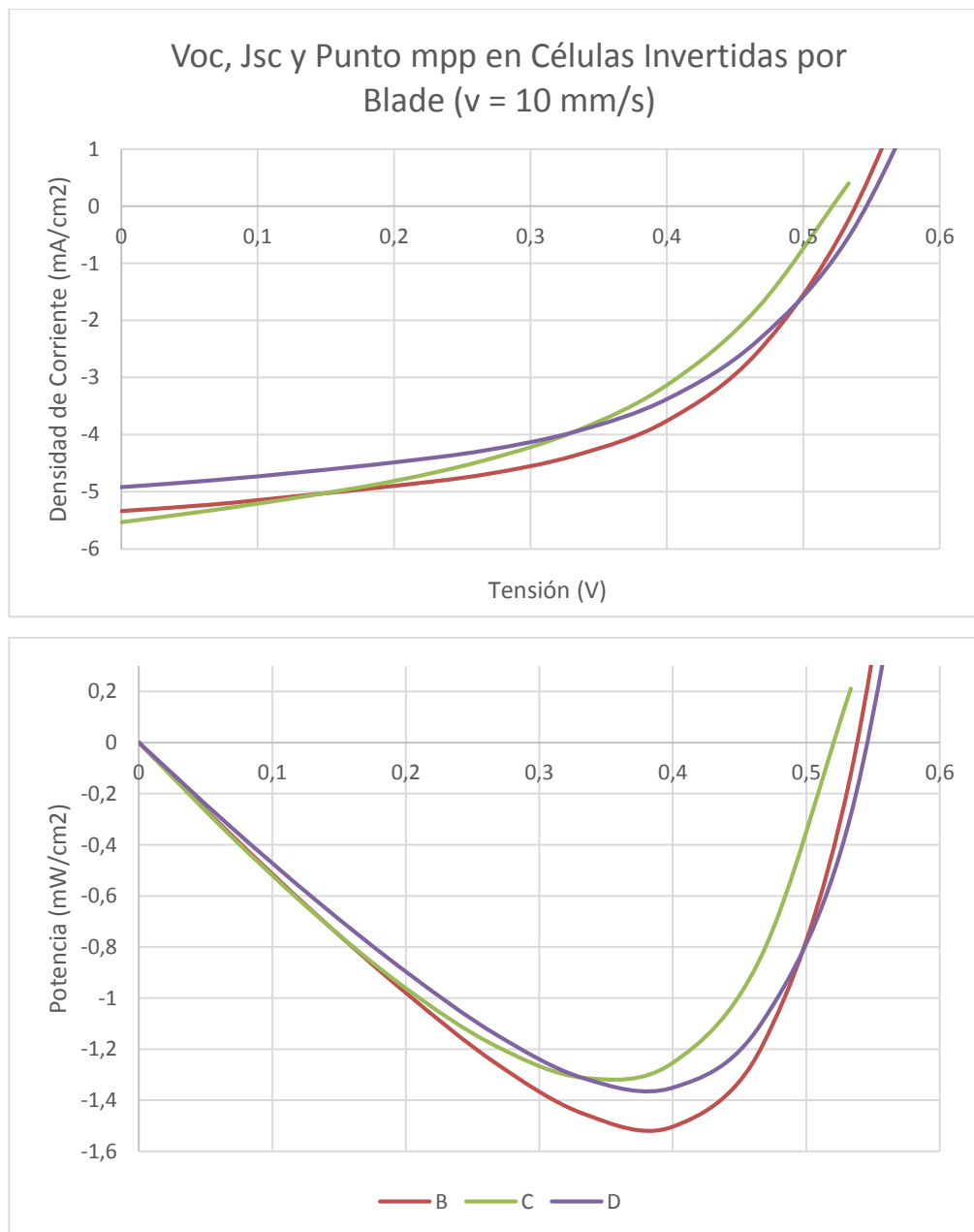


Figura 75. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia en células Invertidas por Blade ($v = 10$ mm/s)



En primer lugar, comenzamos destacando que la célula "A" no mostró eficiencia alguna por lo que no ha sido incluida en ningún de los gráficos que exponemos de este sustrato. Si realizamos el análisis según hemos hecho para el resto de casos, observamos como a simple vista la potencia por unidad de superficie de "B" destaca por encima del resto con un valor de $-1,50 \text{ mW/cm}^2$.

6.4.2. Fill Factor (FF)

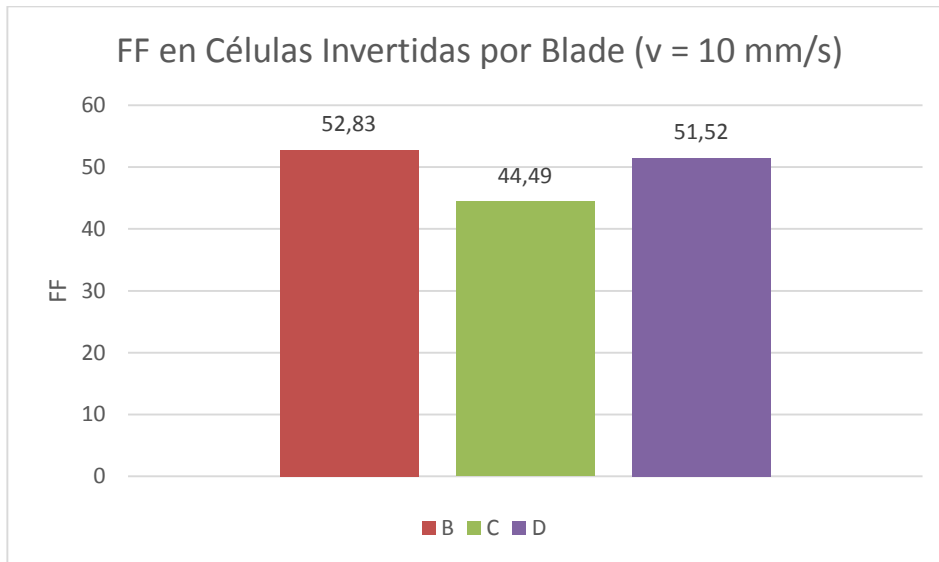


Figura 76. FF en células invertidas por Blade ($v=10\text{mm/s}$)

En la figura superior observamos que el mayor factor de llenado pertenece a la célula "B", con un valor de 52,83, el más elevado de los que hemos obtenido, tanto en el sustrato como en toda la investigación. Por tanto, tal y como se verá en el gráfico posterior, la célula "B" será la de mayor PCE.

6.4.3. PCE

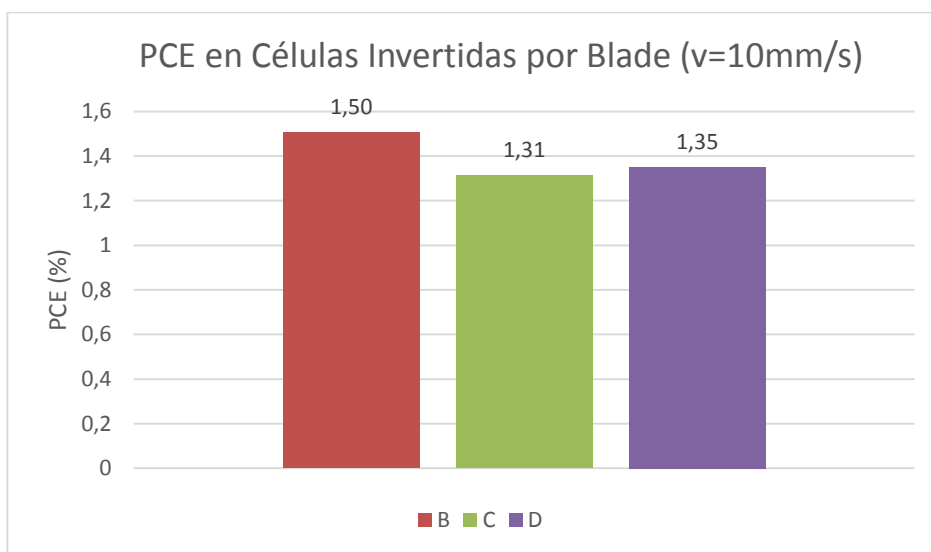


Figura 77. PCE en células invertidas por Blade ($v=10\text{mm/s}$)



Como ya sabíamos de los resultados analizados previamente, es la célula “B” la que presenta el mayor PCE, en concreto, posee un 1,50% de eficiencia. Además, son dignos de mención también los buenos resultados de eficiencia de “C” y “D”, estando ambos por encima del 1%.

6.5. Comparativa de Resultados de los Métodos Estudiados

La inclusión de este apartado se debe a que nos ha parecido de una importancia relevante realizar una comparativa de los parámetros más significativos en las células con mayor eficiencia para cada método de fabricación y estructura de célula (normal o invertida). Para que el estudio sea completo, se ha decidido incluir también los datos de células normales fabricadas por Blade y de invertidas realizadas por Spin Coating de otros trabajos fin de máster que se han realizado en el departamento, en ambos casos, con las mismas condiciones de fabricación que las realizadas en el presente proyecto. Los datos de células normales por Blade, han sido extraídos del TFM de Rodolfo E. López Vicente, titulado “Optimización de los procesos de fabricación de células solares orgánicas mediante técnicas de impresión (septiembre 2014)”, mientras que los de células invertidas por Spin Coating proceden del TFM de Alba Jiménez Pagán con el título de “Fabricación de células solares orgánicas en arquitectura invertida (septiembre 2015)”.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros característicos de las células con mayor PCE para cada método de fabricación y en función de la arquitectura de la célula fabricada.

Parámetros	Spin Coating		Spray		Blade	
	Normales	Invertidas	Normales	Invertidas	Normales	Invertidas
Voc (V)	0,60	0,60	0,60	0,53	0,60	0,53
Jsc (mA/cm ²)	-5,56	-11,49	-7,79	-7,59	-5,17	-5,34
Vmpp (V)	0,27	0,20	0,33	0,33	0,40	0,40
Pmpp (mW/cm ²)	-0,93	-2,64	-1,58	-1,73	-1,28	-1,50
PCE (%)	0,93	2,64	1,58	1,73	1,28	1,50
FF	27,92	43,16	33,81	42,67	41,30	52,83

Tabla 22. Parámetros característicos para las células con mejor PCE

6.5.1. Voc, Jsc y Punto de máxima potencia

En la figura siguiente podemos observar como destacan los resultados obtenidos para la célula invertida fabricada por Spin Coating por encima del resto. Es importante mencionar que dicha arquitectura con este método de elaboración fue objeto de un amplio proceso de optimización de las condiciones de funcionamiento, que dieron como resultado unos valores excelentes, tal y como veremos a continuación.



Por el contrario, el resto de ensayos al no poder recibir el mismo proceso de optimización por problemas de reproducibilidad y falta de tiempo, no muestran una mejoría como la que cabría esperar debido a que sus condiciones de fabricación son prácticamente las iniciales. No obstante, se he decidido llevar a cabo dicha comparación para tener una primera toma de contacto que nos permita plantear mejoras futuras.

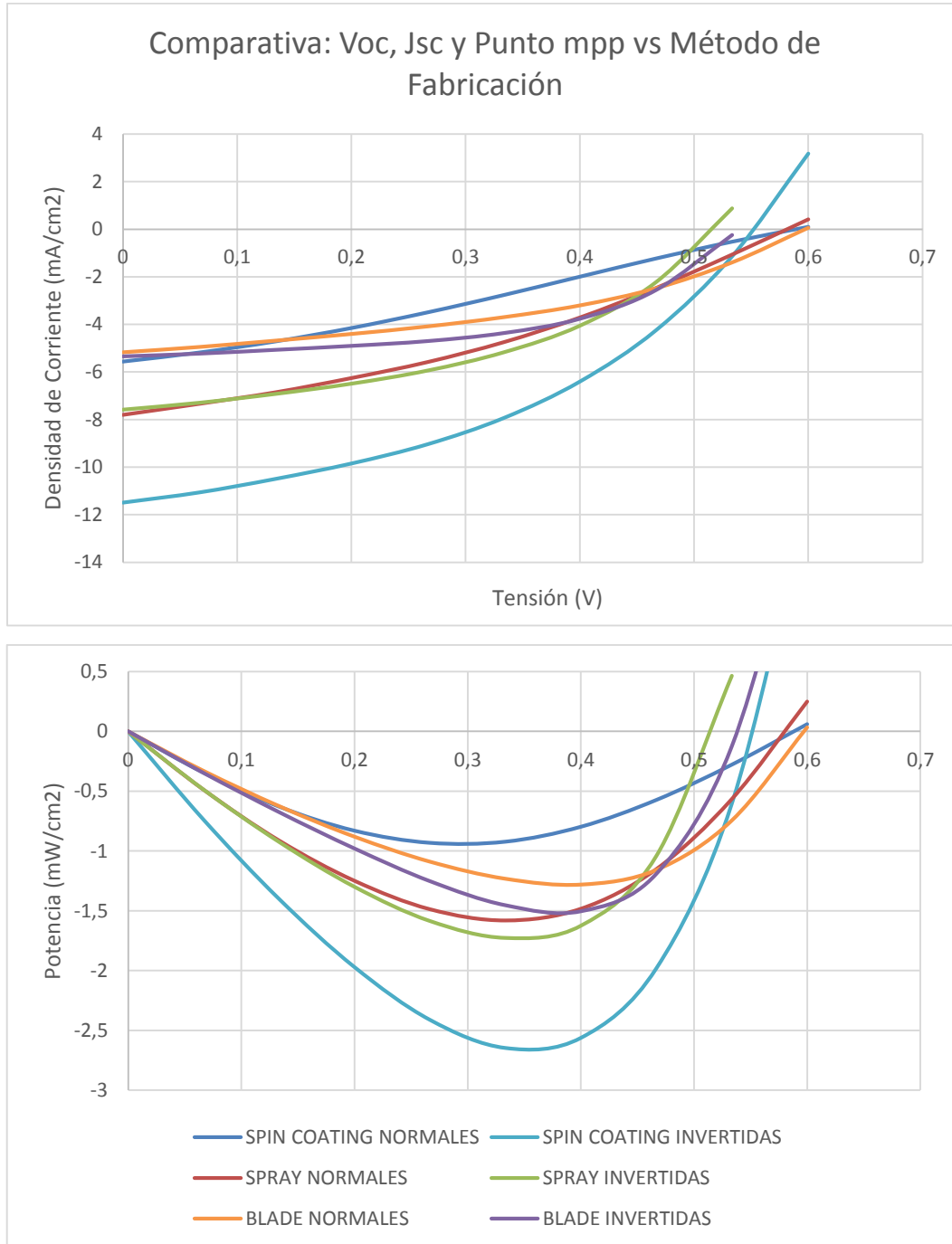


Figura 78. Comparativa: Voc, Jsc y Punto mpp vs Método de Fabricación.

Según se puede apreciar en la figura anterior, los mejores resultados para Jsc y punto mpp se han logrado para la célula invertida por spin coating, seguida de la célula invertida por spray y la célula normal, también realizada por spray. Por el contrario, los peores resultados se han obtenido para la célula normal hecha con el spin coater.



6.5.2. Fill Factor (FF)

En el gráfico posterior, se lleva a cabo la comparativa entre el factor de llenado y el método de fabricación de las células. En este caso, y a diferencia de lo que cabría esperar, es la célula invertida fabricada por Blade, la que presenta mayor valor de FF (52,83), seguida de la invertida por spin coating (43,16) y la invertida por spray (42,67).

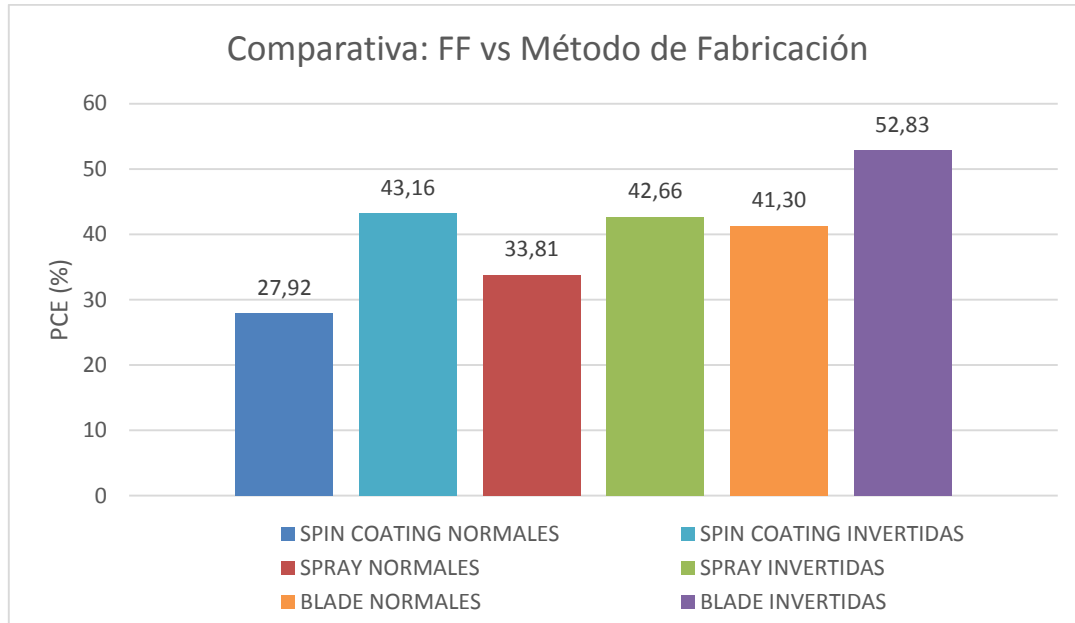


Figura 79. Comparativa: FF vs Método de Fabricación.

A simple vista, se observa una pauta clara, y es que todas las células invertidas presentan mayores valores en su factor de llenado que los dispositivos normales fabricados por el mismo método.

6.5.3. PCE

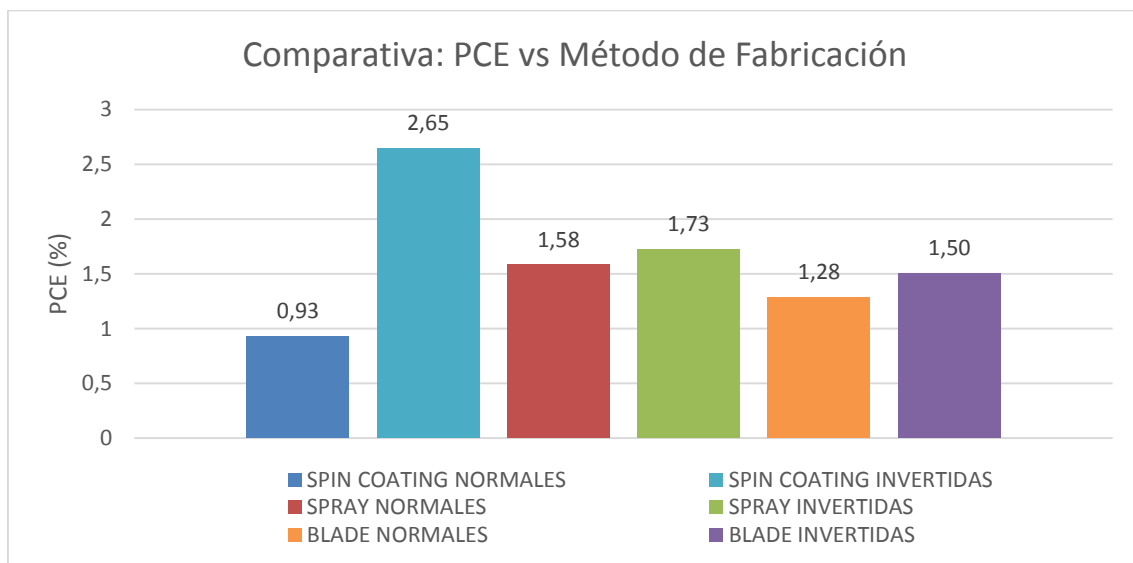


Figura 80. Comparativa: PCE vs Método de Fabricación.



El análisis del gráfico de la figura 80 nos confirma que el patrón observado en las células con arquitectura invertida para el FF, se repite para la eficiencia, es decir, todas las células invertidas presentan mejores valores de PCE que las normales. De esto podemos deducir que el movimiento de electrones y huecos a través de las distintas capas de una célula se ve favorecido en el caso células con estructura invertida, dando lugar a su vez a unos resultados más óptimos.

En caso de realizar la síntesis según el método de elaboración, debido a la optimización llevada a cabo sobre la célula invertida por spin coating, ésta es la que presenta mayor eficiencia (2,65) a nivel de laboratorio. No obstante, este método, como se ha comentado a lo largo de este trabajo, no es una técnica que sea fácil de implementar en una línea de montaje para la fabricación en serie de dispositivos. Por lo tanto, en una comparativa donde se realice el proceso por spray y por blade, en base a que los valores de PCE por spray de la célula normal (1,58) y la invertida (1,73) son mayores que los alcanzados por las de blade, concluimos que la técnica de spray es la más preferible para una fabricación de células solares orgánicas en serie.

6.6. Eficiencia del Proceso de Fabricación

Para poner el punto final al análisis de resultados, nos pareció interesante realizar un pequeño estudio estadístico donde se muestra cuál es la relación existente entre células con funcionamiento óptimo y las totales fabricadas. La tabla siguiente muestra los resultados para dicho análisis.

<i>Parámetros</i>	<i>Spin Coating</i>	<i>Spray</i>		<i>Blade</i>	TOTAL
	<i>Normales</i>	<i>Normales</i>	<i>Invertidas</i>	<i>Invertidas</i>	
<i>Células con eficiencia (PCE>0,1%)</i>	8	18	12	5	43
<i>Células fabricadas</i>	24	149	32	16	221
<i>Ratio (%)</i>	33,3	12,08	37,50	31,25	19,46

Tabla 23. Eficiencia del proceso de fabricación.

En un primer lugar, y puesto que el objetivo inicial del presente proyecto era optimizar las condiciones de fabricación de dispositivos realizados por spray, nos centramos en la elaboración de células con estructura normal por este método. Sin embargo, como se comentó al inicio de la sección 6, debido a los problemas para reproducir el proceso y conseguir resultados óptimos, se decidió abrir el abanico de técnicas usadas y estructuras de las células de forma que se lograra un estudio más completo. Para ello, realizamos un número limitado de ensayos mediante spin coating para así poder comparar las características de un método relativo a laboratorio con otro más encaminado a la producción en serie. Así pues, podemos observar como a pesar de la gran cantidad de células fabricadas por spray, su ratio de éxito ha sido el menor de todos (12,08%), siendo por el contrario las de arquitectura invertida por el mismo



método, aunque con menor número de ensayos, las que presentan un mayor éxito de elaboración (37,5%).

Finalmente, mostramos el gráfico de la figura 81. En él se puede observar cómo ha transcurrido el proceso de fabricación desarrollado en este trabajo fin de máster. Más de un 80% de las células elaboradas han presentado un PCE menor del 0,1%. Por otra parte, y dentro de ese 19% de dispositivos que han funcionado, un 8% han sido células normales realizadas por spray, un 4% han sido de estructura normal por spin coating, el 5% han sido invertidas por spray, y el 2% restante son células invertidas realizadas por blade.

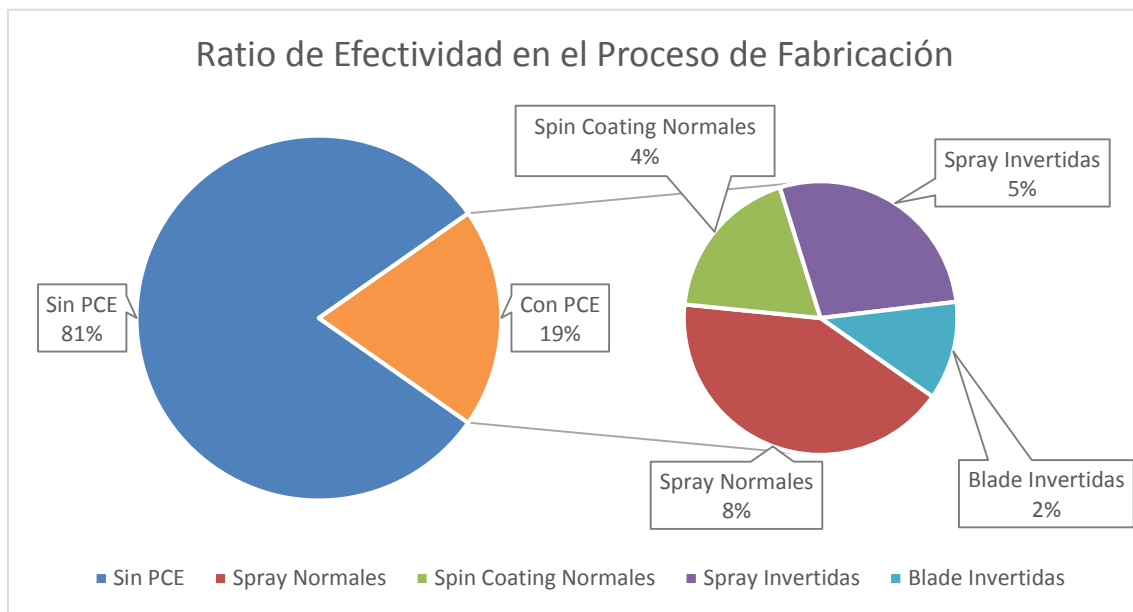


Figura 81. Ratio de Efectividad en el Proceso de Fabricación.



7. Conclusiones

En este apartado presentamos las conclusiones finales tras la realización del análisis de resultados desarrollado durante este trabajo fin de máster.

- Las condiciones de fabricación son determinantes a la hora de lograr un buen resultado de los dispositivos. En nuestro caso, hemos elaborado las células en condiciones ambientales, por lo que estábamos a merced de los agentes de la atmósfera del laboratorio. Así pues, es importante trabajar con una atmósfera lo más pura posible para dificultar cualquier tipo de contaminación durante la deposición de las capas que forman las células ya que de lo contrario no se obtendrán dispositivos utilizables.
- La realización de un “annealing” (previo a la medición de parámetros) favorece el transporte de huecos y electrones dando lugar a una mejoría en la eficiencia de las células de hasta un 90%, aunque provoca una reducción, que puede alcanzar el 25%, en los valores del factor de llenado. Para las células normales este proceso se lleva a cabo durante 10 minutos tras de evaporar los contactos, mientras que para las invertidas se realiza durante 30 minutos antes de la evaporación, en ambos casos a 120°C.
- El funcionamiento de las células bajo condiciones de iluminación requiere de un proceso de mejora, puesto que la eficiencia se reduce por debajo del 80% en menos de una hora en dichas condiciones. Por tanto, a la vista de estos resultados no podemos concluir que una mayor eficiencia permita un mayor tiempo de uso de la célula fotovoltaica en cuestión. Además, independientemente del valor de PCE que se alcance tras la fabricación de los dispositivos, si los parámetros característicos de éstos no son capaces de resistir bajo condiciones de funcionamiento, las células solares orgánicas perderán la ventaja en coste de elaboración que poseen sobre las tradicionales puesto que de utilizarse en una instalación se requerirá de un cambio de dispositivos prácticamente diario.
- El almacenamiento en oscuridad de las células permitiría una fabricación en serie de éstas sin que sus características se vean afectadas negativamente, ya que en algunos de los casos estudiados la eficiencia de la célula ha llegado a duplicar el valor inicial medido tras la fabricación, al menos en un mes, que es el tiempo durante el cual hemos llevado a cabo el control de parámetros.
- Independientemente de la técnica de elaboración utilizada para la fabricación de las células, la estructura invertida ha presentado mejores resultados de eficiencia que las de estructura estándar.



- Se ha podido observar, también, cómo los parámetros característicos de las células varían de una a otra dentro de un mismo sustrato, a pesar de que el proceso y las condiciones de fabricación son las mismas.
- Tras la fabricación de células por distintos métodos, se puede concluir que:
 - El método más cómodo para la elaboración de dispositivos es el de spray, aunque se deben tener en cuenta aspectos tan vitales como son la distancia de pulverizado o el número de pasadas que se realizan sobre el sustrato. Por el contrario, manualmente, no te permite controlar el grosor de la capa depositada, de forma que un exceso puede provocar que la célula sea inservible.
 - Por el contrario, la fabricación por Blade, sí que permite fijar y estudiar cómo afecta el espesor de la capa depositada de forma que, de las técnicas estudiadas, es la única que podría ayudar a determinar el grosor óptimo de cualquier capa, eso sí, teniendo en cuenta la velocidad de arrastre de la cuchilla, ya que cuanto menor sea ésta, más volumen será arrastrado por la cuchilla y la capa será más fina. Así pues, la velocidad es incluso, un parámetro más determinante que el propio espesor. De los casos estudiados, sólo se obtuvieron células con eficiencia para velocidades de 5 mm/s y de 10 mm/s, aunque también se experimentó con velocidades de 1 mm/s y 20 mm/s, pero sin lograr resultados positivos. No obstante, aún hay un amplio rango de velocidades que deben ser probadas para determinar la que mejora el comportamiento de los dispositivos.
 - Tras la optimización de parámetros para la elaboración de células por spin coating, obtenidos de los resultados del trabajo fin de máster de Alba Jiménez Pagán, se puede concluir que la mejora es espectacular, y que supera ampliamente los resultados logrados mediante el resto de métodos, aunque sería necesario optimizarlos para que la comparativa entre unos y otros fuera totalmente justa. No obstante, cabe destacar que este proceso de elaboración lleva mucho más tiempo y es mucho más complejo, sobre todo si se desea exportar a una fabricación en serie de dispositivos.
- Cabe destacar el hecho de que las células invertidas por spray y por doctor blade que hemos realizado durante este año, son de las primeras que se han fabricado en este laboratorio y han alcanzado unos valores máximos de eficiencia muy respetables (1,73% y 1,50% respectivamente), de forma que queda para futuras líneas de investigación la optimización de los parámetros que mejoren las características de las células usando estos métodos.



- En otro ámbito de cosas, es preciso destacar que también se ha probado a realizar la fabricación de las células completamente por spray tanto para células invertidas como normales.
 - En el caso de dispositivos con estructura invertida, se pulverizó desde el ZnO hasta los propios contactos de Ag, sin embargo, no se obtuvieron resultados con unas eficiencias significativas como para mencionarlos en el análisis, aunque no por ello se puede entender que no se puedan lograr mejores resultados con otras condiciones.
 - Por el contrario, para las células normales cuyas capas de PEDOT:PSS y activa fueron depositadas por spray sí que tuvimos algún resultado positivo. Concretamente, una de las células mostró un PCE de 0,1%, que aunque es un valor de eficiencia bastante bajo, muestra que es posible la pulverización completa de capas utilizando un aerógrafo. Como trabajo futuro se deja la mejora de las condiciones de deposición de PEDOT:PSS, ya que aunque la pulverización de éste la realizamos mientras se calentaba el sustrato en el hornillo a 80°C, la distancia entre el aerógrafo y el sustrato no fue fijada en ningún momento, realizándose a mano alzada por la disposición de los elementos del laboratorio.

En resumen, aún quedan muchos temas que abordar y parámetros que optimizar para conseguir una competencia directa de las OSCs con las células tradicionales basadas en silicio o de película delgada, pero a pesar del “poco tiempo” que ha pasado desde el inicio de su fabricación (2005) las mejoras sobre ellas son exponenciales, de forma que es plausible pensar que éstas continúen y este tipo de dispositivo orgánico pueda ser utilizado en diferentes aplicaciones.



8. Bibliografía

1. (NREL), N. R. E. L. Research Cell Efficiency Records. (2015). at http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
2. C.W. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
3. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. H. and F. W. No Title. *Science* (80-.). **258**, 1474 (1992).
4. J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. & Friend, S. C. M. and A. B. H. No Title. *Nature* **376**, 498 (1995).
5. Lorenzo, E. *Solar Electricity: Eng. of Photovoltaic System*. (PROGENSA, 1994).
6. Archer, M. D. & Hill, R. *Clean Electricity from Photovoltaics*. **1**, (Imperial College Press, 2001).
7. M. Wolf. Historical development of solar cells. in *Power Sources Symposium* pp. 120–124 (1972).
8. Green, M. A. Photovoltaics: Coming of Age. in *Conf. Record 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (1990).
9. Markvart, T. *Solar electricity*. (John Wiley & Sons., 2000).
10. Nobelprize.org. The Nobel Prize in Chemistry 2000. *Nobel Media AB 2014* at http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
11. Shirakawa, H., Louis, J. & Macdiarmid, A. G. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogene Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. C. S. Chem. Comm* 578–580 (1977).
12. Dincer I., A. C. A review on clean energy solutions for better sustainability. *Int. J. energy Res.* **39**, 585–606 (2015).
13. Nelson, J. in *The Physics of solar cells* (2003).
14. Campoy Quiles, M. Células solares basadas en plásticos semiconductores. *Rev. Física* **28**, 7–12 (2014).
15. Vignau, L. Nouvelle génération de semi-conducteurs : Des écrans, à l'éclairage en passant par le photovoltaïque. in *Journee de l'UdPPC* (2014).
16. Nelson, J. Organic photovoltaic films. **6**, 87–95 (2002).
17. Spanggaard, H. & Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 125–146 (2004).



18. Espinosa Martínez, N. Organic solar cells: life cycle assessment as a research tool to reduce payback time and environmental impacts. *Tesis doctoral UPCT*, (2012).
19. Brabec, C. J. Organic photovoltaics: Technology and market. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 273–292 (2004).
20. Kim, H. *et al.* Organic solar cells based on conjugated polymers : History and recent advances. *Korean J. Chem. Eng.* **31**, 1095–1104 (2014).
21. Chen, C. C. *et al.* An efficient triple-junction polymer solar cell having a power conversion efficiency exceeding 11%. *Adv. Mater.* 5670–5677 (2014).
22. Li, W., Furlan, A., Hendriks, K. H., Wienk, M. M. & Janssen, R. a J. Efficient Tandem and Triple-Junction Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5529–32 (2013).
23. Savva, A. *et al.* Photovoltaic analysis of the effects of PEDOT : PSS-additives hole selective contacts on the efficiency and lifetime performance of inverted organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132**, 507–514 (2014).
24. Kang, J. *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells Fully spray-coated inverted organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **103**, 76–79 (2012).
25. Krantz, J. *et al.* Spray-Coated Silver Nanowires as Top Electrode Layer in Semitransparent P3HT : PCBM-Based Organic Solar Cell Devices. 1711–1717 (2013).
26. Yu, X. *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells Efficient inverted polymer solar cells based on surface modified FTO transparent electrodes. **136**, 142–147 (2015).
27. INDIUM TIN OXIDE. *ChemicalBook* at http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1199228.htm
>
28. National Toxicology Program, N. I. of H. Chemical Information Profile for Indium Tin Oxide. (2009).
29. Ouyang, J. & XIA, Y. Method of improving electrical conductivity of pedot:pss. (2012). at <http://www.google.com/patents/WO2012158125A1?cl=en>
30. Kim, K. J. *et al.* Inspection of substrate-heated modified PEDOT:PSS morphology for all spray deposited organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1303–1306 (2010).
31. Tait, J. G. *et al.* Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **110**, 98–106 (2013).



32. Dang, M. T., Hirsch, L., & Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Advanced Materials*. **23(31)**, 3597–3602 (2011).
33. Hoesel, M. Large-Scale Roll-to-Roll Fabrication of Organic Solar Cells for Energy Production. (2013).
34. Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A. & Larsen, N. B. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Reports Sect. C''(Physical Chem.* **101**, 174–201 (2005).
35. Spin Coating. at <<http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-fabrication/lc-coating/lc-spin.html>>
36. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2009).
37. Tait, J. G., Rand, B. P. & Heremans, P. Concurrently pumped ultrasonic spray coating for donor:acceptor and thickness optimization of organic solar cells. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **14**, 1002–1008 (2013).
38. Kim, Y., Kim, G., Lee, J. & Lee, K. Morphology controlled bulk-heterojunction layers of fully electro-spray coated organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105**, 272–279 (2012).
39. Vak, D. J. *et al.* Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation. *Appl. Phys. Lett.* **91**, - (2007).
40. Na, S. I. *et al.* Fully spray-coated ITO-free organic solar cells for low-cost power generation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1333–1337 (2010).
41. Tang, Z. Final thesis Studies of Inverted Organic Solar Cells Fabricated by Doctor Blading Technique. (2010).
42. http://scscoatings.com/equipment/spin_coating/scs-g3-spin-coater.
43. <http://www.iwata-medea.com/products/iwata-airbrushes/high-performance-plus/hp-c-plus/hp-c-plus-specifications/>.
44. <http://www.fresadoras-cnc.com/tienda/fresadoras/fresadora-high-z/>.