

Análisis de la Influencia del Espesor de la Película Activa Basada en una Mezcla de Polímero / Fullereno sobre los Parámetros de Desempeño en Estructuras Fotovoltaicas con y sin Tratamiento Térmico

MARIO ESPINOSA TLAXCALTECATL^{1,2}, SVETLANA MANSUROVA³, AND OSCAR JAVIER ZAPATA NAVA^{4,5}

¹Universidad Politécnica de Puebla, ²Cuerpo Académico de Sistemas Automotrices UPPUE-CA-7, 3er Carril del Ejido "Serrano" S/N, San Mateo Cuanalá, Juan C. Bonilla, Puebla, México. C.P. 72640.

³Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE), Coordinación de Óptica Tonanzintla, Puebla, 72000 México.

⁴Instituto Tecnológico Superior de Zacapoaxtla, ⁵Cuerpo Académico de Ingeniería Mecatrónica ITESZACA-CA-1, Carretera a Acuaco Zacapoaxtla Kilómetro 8, Totoltepec, Zacapoaxtla, Puebla, México. C.P. 73680

Compiled 25 de septiembre de 2017

Reportamos la relación que existe entre el espesor de la película activa basada en una mezcla del polímero P3HT:PCBM (poly(3-Hexylthiophene) como material donador y ([6, 6]-Phenyl C61-Butyric acid Methyl) como material aceptor con los parámetros de desempeño de la estructura fotovoltaica que la contiene, en base a puntos característicos determinados de las dependencias voltaje-corriente en estado estacionario, es decir bajo iluminación constante.. Los parámetros de desempeño de la celda solar son corriente de corto circuito J_{sc} , voltaje de circuito abierto U_{oc} , factor de llenado FF, y en base de estos parámetros se calcula la eficiencia de conversión de potencia.. Las estructuras multicapas utilizadas cuentan con diferentes espesores y pos tratamientos térmicos.

© 2017 Universidad Politécnica de Puebla

OCIS codes: (140.3490) Lasers, distributed feedback; (060.2420) Fibers, polarization-maintaining; (060.3735) Fiber Bragg gratings.

<http://dx.doi.org/10.1364/ao.XX.XXXXXX>

1. INTRODUCCIÓN

La energía solar representa una alternativa para cubrir la creciente demanda de energía en el mundo y México cuenta con excelentes características para su aprovechamiento debido a extensas regiones donde un gran número de días del año cuenta con favorables niveles de irradiación solar. La opción es recolectar esta energía usando sistemas fotovoltaicos (PV, pos sus siglas en ingles) que convierte directamente la luz en energía eléctrica [1].

Las primeras celdas fotovoltaicas fueron desarrolladas por los laboratorios Bell en los años 50 a base de silicio cristalino mostraban una eficiencia de conversión de 6% [2]. Para semiconductores inorgánicos actualmente la tecnología de fabricación es bastante madura y proporciona tiempos de vida de los módulos de 20 a 25 años y con una eficiencia de conversión energética

en el rango de 7 a 20%, sin embargo, presenta problemas de comercialización debido a sus altos costos de manufactura. Una alternativa son el desarrollo de las celdas solares basadas en semiconductores orgánicos (OPV, pos sus siglas en ingles), que entre sus principales ventajas encontramos que los semiconductores orgánicos son altamente solubles en solventes orgánicos, lo que permite ser depositados en áreas grandes de sustrato posiblemente flexible, los procesos de depósito son a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Otra de las principales ventajas es la alta absorción de los polímeros semiconductores en la región ultravioleta-visible con coeficientes de absorción de 105 cm⁻¹, lo cual permite fabricar películas muy delgadas (200 nm), con esto la película es capaz de absorber más de 95% de radiación solar a longitud de onda de 350 a 650 nm [3].

La principal desventaja de OPV es su baja eficiencia, comparada con PV inorgánicos, como resultado de una serie de factores determinados principalmente por las propiedades de la película fotoactiva del OPV (baja absorción en infrarrojo, baja eficiencia cuántica de generación de carga y baja movilidad de portadores). En este trabajo se determinan y analizan la dependencia del voltaje de circuito abierto, la corriente de corto circuito y la eficiencia de conversión de potencia en función del espesor de la película activa usando películas de 50nm, 100nm y 150 nm sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico.

La película activa de la estructura OPV esta basada en el concepto de Donador/Aceptor (D/A). La idea atrás de una mezcla D/A es usar dos materiales con diferente afinidad electrónica y potencial de ionización. Basándose en esta idea en 1985 Tang [4] hizo una demostración con una celda solar orgánica que tenía una eficiencia de conversión del 1% con una estructura de doble capa Me-Ptcdi (N,N'-dimethyl-perylene-3,4,9,10-dicarboximide)/ZnPc (zinc-phthalocyanine). En 1987 se fabricaron los primeros diodos basados en el polímero regular Poly(3-hexylthiophene) P3HT soluble que marcaron la rápida expansión de la electrónica plástica [5]. Recientemente, eficiencias de conversión de potencia de >3.5% han sido alcanzadas para celdas solares con una mezcla de polímero/fullereno

(derivado de polythiophene, P3HT : fullereno, PCBM) [6] [7]. En la actualidad, esta heterounión de volumen es el concepto más prometedor para toda celda fotovoltaica orgánica.

En recientes años el estudio de los parámetros foto-eléctricos de desempeño en estructuras OPV esta basado en su dependencia con: intensidad de luz [8], temperatura [9], de los electrodos [10], composición [11], espesor de película activa [12], [13], entre los más importantes.

2. PARÁMETROS DE DESEMPEÑO OBTENIDOS DE LAS DEPENDENCIAS CORRIENTE-VOLTAJE

La curva voltaje corriente (V-I) es la dependencia estándar de caracterización de dispositivos fotovoltaicos. La figura 1 representa la curva V-I donde la línea cortada representa el comportamiento bajo condiciones de oscuridad y la línea sólida bajo iluminación.

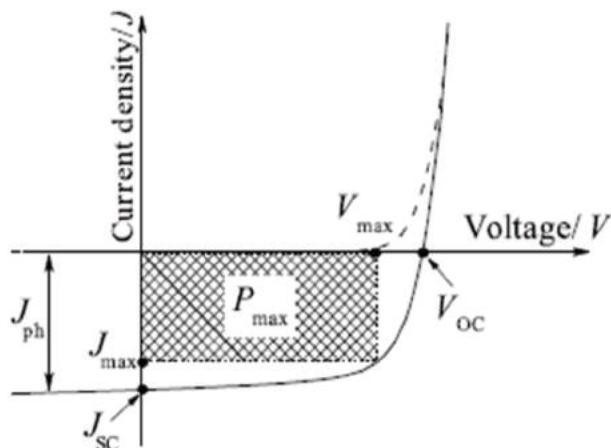


Fig. 1. Curva característica J-V de una celda fotovoltaica [14].

La dependencia V-I bajo iluminación (línea sólida) se encuentra desplazada con respecto a la misma dependencia en condiciones oscuras (línea cortada) una cantidad nombrada fotocorriente generada (J_{ph}). En una aproximación de los niveles energéticos de la película activa como los niveles de un semiconductor homogéneo, aun cuando en realidad presenta una mezcla bicontinua de dos materiales. El orbital molecular más alto ocupado (the Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO), generalmente la del polímero, se considera como la banda de valencia y el orbital molecular más bajo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), generalmente el de las moléculas de PCBM, se considera como banda de conducción. En relación a estos niveles, el valor máximo del voltaje de circuito abierto (V_{oc}) puede tener su explicación en el valor de la diferencia de los dos niveles energéticos (HOMO-LUMO es determinado como el ancho de banda prohibida o band gap E_{gap}).

Para consideraciones experimentales el V_{oc} es generado en el dispositivo fotovoltaico cuando la corriente es cero bajo condiciones de iluminación. Por otro lado, la máxima corriente a través del dispositivo con cero voltaje aplicado es la corriente de corto circuito, I_{sc} . Por lo tanto, la máxima potencia eléctrica obtenida P_{max} puede ser determinada como el producto de la corriente y el voltaje máximo ($I_{max} \times V_{max}$), geoméricamente es visualizado como el área de un rectángulo, ver figura 1. Se puede observar que el caso ideal se presenta cuando el área del rectángulo se forma por el producto de I_{sc} y V_{oc} . Así, la razón

entre la máxima potencia eléctrica con respecto el caso ideal nos define un factor de calidad, nombrado factor de llenado (Fill Factor, FF) [14],

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1)$$

La eficiencia de conversión de la potencia de una celda solar es la razón entre la máxima potencia de salida P_{max} y la potencia de luz incidente P_{light} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{light}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{light}} \quad (2)$$

La eficiencia de conversión depende de los parámetros foto-eléctricos del dispositivo fotovoltaico J_{sc} , V_{oc} y FF.

3. SISTEMA DE MEDICIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA FOTOVOLTAICA MULTICAPA

Las curvas de foto corriente - voltaje fueron obtenidas con una iluminación de 100 mW cm^{-2} , y medidas por un simulador solar Oriel. El espectro de la lámpara de Xenón (150 W, Osram) fue modificado con un filtro AM1.5 [15]. El espesor de los dispositivos fue obtenido escaneando la densidad superficial de la película delgada y usando un microscopio de fuerza atómica (Burleigh Vista - 100 Scanning Probe Microscope). Todas las mediciones estacionarias fueron realizadas en el Instituto de Física-Química en la Universidad de Colonia en Alemania.

Las celdas solares utilizadas en este trabajo consisten en estructuras multicapas, con dos electrodos colocados en configuración de emparedado, en el centro una película fotoactiva basada en el concepto de heterounión de volumen BHJS. Uno de los electrodos es transparente compuesto por un sustrato de vidrio cubierto por una película de ITO (Indium Tin Oxide) con una función de trabajo alta, que funciona como un ánodo. El otro electrodo es aluminio, que funciona como un cátodo al permitir la transferencia de carga negativa (electrones). La película activa es una mezcla 1:1 de un material donador (P3HT) y un material aceptor derivado de C60 (PCBM). Al mezclar estos dos materiales se logra un transporte de electrones a través de las moléculas de PCBM y de huecos a través del polímero. El resultado de la estructura se muestra en la figura 2, donde 7 de los círculos en la estructura son células de celdas solares y el círculo octavo es un espacio de contacto con el cátodo de la estructura.



Fig. 2. Estructura multicapa de células de celdas solares fabricadas.

El efecto de tratamiento térmico por contacto es otra variable analizada en este trabajo. Las muestras con P3HT:PCBM fueron estudiadas en dos grupos: en condición estándar y con

tratamiento térmico. El tratamiento térmico consiste en el calentamiento de la muestra por contacto a través de un plato a 140°C por 15 minutos.

4. RESULTADOS

Las muestras estudiadas están compuestas de una estructura multicapa. Con el objetivo de estudiar las propiedades de desempeño de las estructuras se determinó analizar la dependencia con el espesor de la película activa (polímero/fulereno) como el principal elemento responsable de los procesos fotoconductorivos dentro de la estructura. Adicionalmente, se analiza la influencia de un proceso de tratamiento térmico a fin de determinar un comparativo del incremento de la eficiencia en estructuras con este tipo de postratamiento.

La figura 3 muestra las dependencias voltaje-corriente obtenidas de la estructura P3HT:PCBM sin tratamiento térmico, el proceso de rectificación característico de una estructura fotovoltaica es pobre, en particular a los espesores más grandes, lo cual es confirmado por un valor pequeño del parámetro de factor de llenado de 0.3 como se observa en la tabla 1. Este comportamiento es más semejante al de una resistencia, lo cual establece la existencia de una gran resistencia en serie en la estructura multicapa.

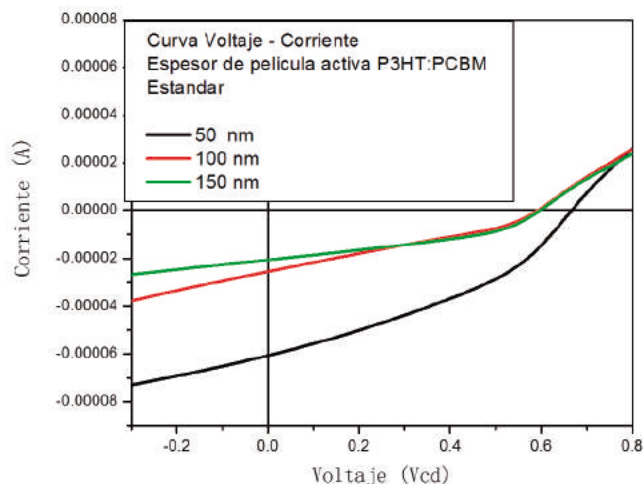


Fig. 3. Dependencia voltaje- corriente para las estructuras con película activa P3HT:PCBM sin tratamiento térmico.

Con respecto a la influencia del espesor de la película activa sobre los parámetros de desempeño, el voltaje de circuito abierto es ligeramente mayor en la estructura de menor espesor. En este mismo sentido, la corriente de corto circuito es claramente afectada por el espesor obteniendo una disminución de 2.4 veces al aumentar de 50 a 100 nm y una disminución de 1.3 veces al pasar de 100 a 150 nm. Lo que establece la existencia de procesos de transporte definidos a longitudes menores a los 50 nm que favorecen la recombinación de los portadores de carga. Por lo tanto, a causa de un ligero incremento en el V_{oc} y un mejor desempeño de la I_{sc} a un espesor de la película activa de 50 nm, permite obtener una eficiencia de conversión de potencia aproximadamente 3 veces mayor que con películas de mayores espesores.

La figura 4 muestra las dependencias voltaje-corriente obtenidas de la estructura P3HT:PCBM con tratamiento térmico, la curva muestra un proceso de rectificación bien definido, esto

Cuadro 1. Parámetros de desempeño determinados de estructuras multicapas con película activa P3HT:PCBM sin tratamiento térmico (Estandar).

Espesor de PA estandar	50 nm	100 nm	150 nm
V_{oc} (V)	0.66	0.6	0.6
I_{sc} (A)	-6.07E-5	-2.549E-5	-2.05E-5
J_{sc} (mA / cm^2)	-7.733E-1	-3.247E-1	-2.624E-1
Factor de llenado	0.370	0.289	0.387
Eficiencia (%)	0.189	0.056	0.069

es característico de una resistencia serie pequeña, esto es congruente con un aumento de la fotoconductividad de la película activa, lo cual se asocia al calentamiento y a un aumento de la cristalización de la película [16].

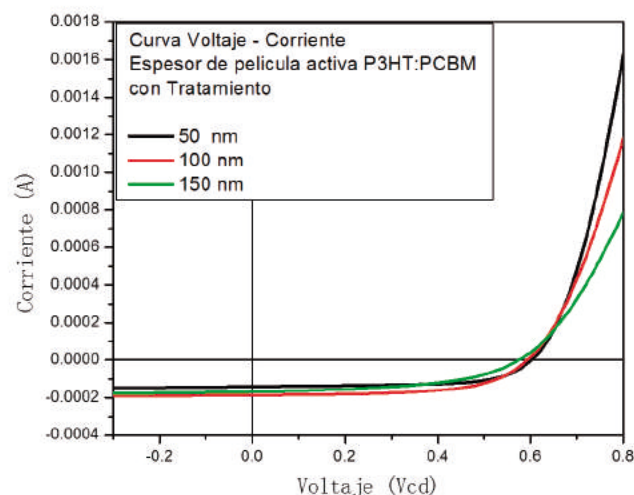


Fig. 4. Dependencia voltaje- corriente para las estructuras con película activa P3HT:PCBM con tratamiento térmico.

Los parámetros de desempeño de la tabla 2, muestran variaciones contradictorias entre los valores de V_{oc} y I_{sc} conforme al incremento del espesor de la película activa. Pero el factor de eficiencia de conversión de potencia es mayor (η 0,84) en películas de 100 nm, esto está fundamentado en la dependencia que tiene la absorción de fotones con el espesor de la película activa, este comportamiento ha sido analizado en función de la distribución del campo irradiado dentro de la estructura, del grosor de la película y efectos de interferencia en P3HT:PCBM [17], encontrando que la distribución de energía para luz monocromática como para luz blanca alcanza su máximo en 80 nm.

Finalmente, se realiza un comparativo entre los parámetros de desempeño de las estructuras estandar y tratadas térmicamente. Primero se observa en la figura 5 la dependencia del voltaje de circuito abierto en función al espesor, donde el valor de V_{oc} disminuye por etapas al aumentar el espesor de la película activa sin importar el proceso de tratamiento térmico. Debido a que el V_{oc} depende principalmente de los niveles Fermi del material aceptor y donador, los cuales a su vez dependen de la intensidad de iluminación, el valor de

V_{oc} máximo se esperaba con un espesor de película a los 100 nm, basándonos en el estudio de absorción de fotones [17],

Cuadro 2. Parámetros de desempeño determinados de estructuras multicapas con película activa P3HT:PCBM con tratamiento térmico.

Espesor de PA			
Tratada térmicamente	50 nm	100 nm	150 nm
Voc (V)	0.6	0.6	0.58
Isc (A)	-1.408E-4	-1.87E-4	-1.903E-4
Jsc (mA / cm ²)	-1.794	-2.382	-2.425
Factor de llenado	0.64898	0.59213	0.49565
Eficiencia (%)	0.69837	0.84617	0.69707

pero se observa que este máximo se encuentra a los 50 nm de espesor en estructuras estandar, pero para estructuras tratadas térmicamente el máximo se encuentra a los 50 nm y 100 nm. Por otra parte, la figura 6 muestra un valor 6 veces mayor en la corriente de corto circuito a espesores de 100 y 150 nm entre las películas tratadas térmicamente con respecto a las películas estandar. Esta mejora de la I_{sc} en estructuras tratadas térmicamente tiene su explicación en un aumento de la fotoconductividad durante la cristalización, así como a un corrimiento hacia el rojo del espectro de absorción de la mezcla [16]. Un caso especial lo representan las estructuras (tratadas térmicamente y estandar) con un espesor de 50 nm, las cuales muestran un comportamiento errático e impredecible del V_{oc} e I_{sc} con respecto al espesor lo que requiere una investigación más amplia.

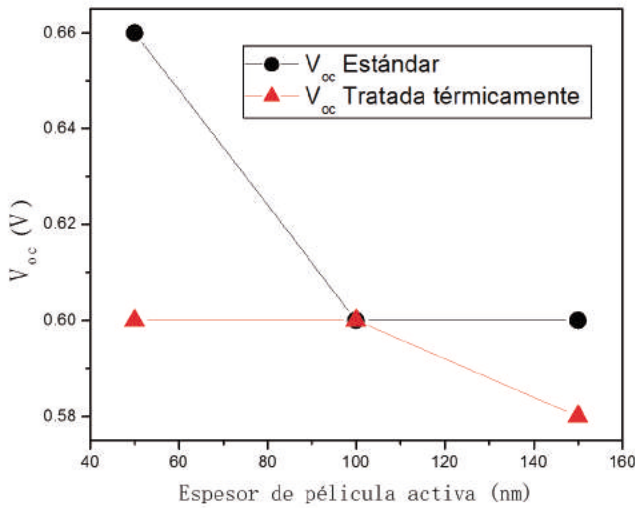


Fig. 5. Dependencia Voc en función del espesor de la película activa.

La figura 7 presenta un comportamiento oscilatorio de la eficiencia de conversión, obteniendo un máximo 15 veces mayor para estructuras tratadas térmicamente al comparar las estructuras estandar a los 100 nm. Lo cual concuerda con [17].

5. CONCLUSIONES

Se han determinado los parámetros de desempeño de dos tipos de estructuras, las tratadas térmicamente muestran corrientes de corto circuito 6 veces de mayor amplitud y 15 veces de

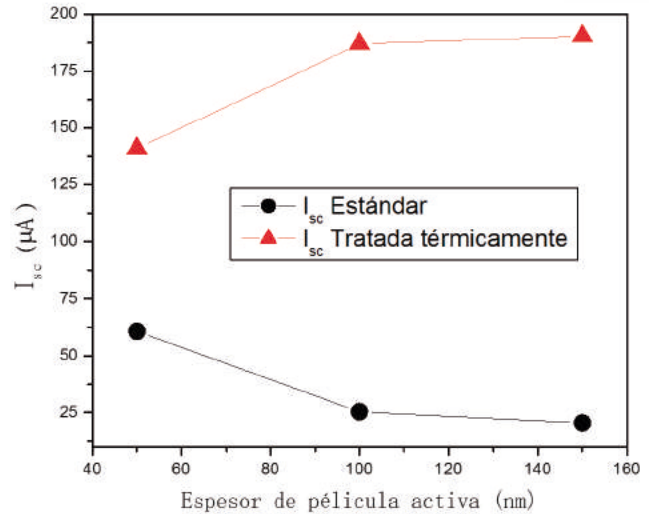


Fig. 6. Dependencia Isc en función del espesor de la película activa.

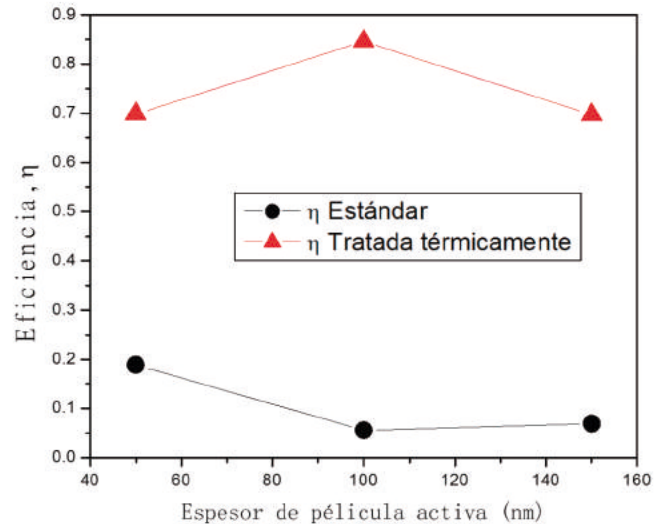


Fig. 7. Dependencia de la eficiencia de conversión de potencia en función del espesor de la película.

mayor valor en su eficiencia de conversión de potencia en espesores cercanos a los 80nm, lo cual concuerda con un estudio previo sobre eficiencia de absorción de fotones realizada sobre este tipo de estructuras. Las estructuras con películas de 50nm muestran un comportamiento diferente y contradictorio a las estructuras con mayores espesores por lo que una posible explicación sea la existencia de una competencia entre los factores de absorción y los parámetros de transporte que favorecen una posible fuerte absorción de los portadores de carga

REFERENCIAS

1. C. J. Brabec, *Solar energy materials and solar cells* **83**, 273 (2004).
2. D. Chapin, C. Fuller, and G. Pearson, *Electrical power J. Appl* pp. 676–677.
3. S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, and G. E. Jabbour, *Applied Physics Letters* **79**, 2996 (2001).
4. C. W. Tang, *Applied Physics Letters* **48**, 183 (1986).
5. H. Tomozawa, D. Braun, S. Phillips, A. Heeger, and H. Kroemer, *Synthetic metals* **22**, 63 (1987).
6. Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. Bradley, S. Cook, and J. R. Durrant, *Applied Physics Letters* **86**, 063502 (2005).
7. M. Gluecker, A. Foertig, V. Dyakonov, and C. Deibel, *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* **6**, 337 (2012).
8. D. Rauh, A. Wagenpahl, C. Deibel, and V. Dyakonov, *Applied Physics Letters* **98**, 69 (2011).
9. I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, and J. C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* **14**, 38 (2004).
10. C. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. Sariciftci, M. Rispens, L. Sanchez, J. Hummelen, and T. Fromherz, *Thin solid films* **403**, 368 (2002).
11. J. K. van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. Bulle-Lieuwma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, and R. A. Janssen, *Advanced Functional Materials* **14**, 425 (2004).
12. H. Hoppe, N. Arnold, N. Sariciftci, and D. Meissner, *Solar energy materials and solar cells* **80**, 105 (2003).
13. P. Pizarro (2011).
14. V. Mihailetchi, "Device physics of organic bulk heterojunction solar cells. msc ph. d," Ph.D. thesis, thesis series 2005–14, ISSN 1570–1530 (2005).
15. J. Rostalski and D. Meissner, *Solar energy materials and solar cells* **61**, 87 (2000).
16. F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* **13**, 85 (2003).
17. L. A. A. S. Juárez, "Caracterización de la respuesta espectral de celdas solares orgánicas nanodispersas basadas en el polímero p3ht," Tesis maestría en ciencias, INAOE, The Netherlands (2008).