



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Preparación de materiales fotovoltaicos orgánicos y estudio de propiedades de transporte eléctrico usando espectroscopia de impedancia

Andrés Felipe Loaiza Carreño

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2015

Preparación de materiales fotovoltaicos orgánicos y estudio de propiedades de transporte eléctrico usando espectroscopia de impedancia

Andrés Felipe Loaiza Carreño

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Química

Director:

Doctor, Gerardo Gordillo Guzmán

Línea de Investigación:

Materiales Semiconductores fotovoltaicos

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2015

Dedicatoria

A mis seres queridos

Agradecimientos

Agradezco al grupo de materiales semiconductores y a su director Gerardo Gordillo Guzmán, por su apoyo incondicional y la sabiduría compartida.

Agradezco también a mis seres queridos, especialmente a mi Mamá, mi Papá y mi hermano, Maria Carreño, Horacio Loaiza y Jorge Mario Loaiza, quienes me dieron las herramientas y el apoyo para ser quien soy y a mi esposa Liliana Forero por su cariño y apoyo constante en los últimos años.

Resumen

En este trabajo se hizo especial énfasis en el estudio de propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de compuestos usados como capa transportadora de huecos y como capa activa en celdas solares orgánicas, así como también de dispositivos con estructura ITO/X/Y/M, donde X representa la capa transportadoras de huecos (PEDOT:PSS ó s-CuPC), Y corresponde a la capa activa (P3HT, PCBM ó P3HT:PCBM) y M es el cátodo que actúa como contacto superior (Ag ó Al). El estudio se realizó usando la técnica de espectroscopía de impedancia y los resultados fueron evaluados a través de un modelo de circuito equivalente propuesto en este trabajo para celdas solares orgánicas tipo Bulkheterojunction (BHJ). Los valores de elementos del circuito de interés fueron obtenidos mediante ajuste de curvas experimentales de impedancia con curvas simuladas empleando el “Software EIS Analyzer”. Se confirmó que el P3HT forma una barrera Schottky con aluminio, mientras el PCBM y el P3HT:PCBM forman contacto óhmico con este metal. El PEDOT:PSS bloquea selectivamente el paso de electrones hacia el ánodo mientras s-CuPC forma un par donador-aceptor con el PCBM y no es posible determinar si bloquea el transporte de electrones hacia el ánodo. Se comparó las propiedades eléctricas de P3HT fabricado a partir de una solución de clorobenceno que es usada convencionalmente, con P3HT fabricado usando nuevas solventes (xileno, y mesitileno), siendo este último el que permite obtener movilidades más altas. Además se estableció que las propiedades eléctricas de películas de la mezcla P3HT:PCBM se pueden mejorar aumentando la presión parcial dentro del sistema de spin coating durante la formación de las películas. Por último se confirmó que la exposición de P3HT al aire genera dopado pero deteriora la movilidad de portadores de carga

Palabras clave: Espectroscopia de impedancia, P3HT:PCBM, PEDOT:PSS, s-CuPC, propiedades eléctricas.

Abstract

In this work special emphasis was made about the study of electrical transport properties of thin films of materials, employed as hole transport and absorbent layers in organic solar cells, as well as devices with ITO/X/YM structure where X is the hole transport layer (PEDOT:PSS ó s-CuPC), Y is the absorbent layer (P3HT, PCBM ó P3HT:PCBM) and M is the cathode, acting also as top electrical contact (Ag or Al). This work was carried out using impedance spectroscopy and the results were evaluated using equivalent circuit model, proposed for bulkheterojunction (BHJ) organic solar cells. Values of circuit elements of interest were obtained by fitting of the impedance experimental curves with those simulated by a software (EIS Analyzer). It was confirmed that P3HT forms a Schottky barrier when put in contact with aluminium while PCBM and the blend P3HT:PCBM forms ohmic contacts with this metal. The PEDOT:PSS thin film selectively blocks the transference of electrons toward the anode while s-CuPC forms a donor-acceptor pair with PCBM and it is not possible to determine if it blocks the electron transport toward the anode. The electrical properties of P3HT made from precursor solution based in chlorobenzene, that is in general used, with P3HT made using new solvents (o-xylene and mesytilene) obtaining better electrical properties when mesytilene is used. Also it was noticed that the electrical properties of P3HT:PCBM thin films can be improved by increasing the system pressure during the deposition of thin films by spin coating. Finally it was confirmed that the contact of P3HT with air increases the doping but the mobility in the material decreases.

Keywords: Impedance spectroscopy, P3HT:PCBM, PEDOT:PSS, s-CuPC, electrical transport properties.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Abstract	X
Contenido	XI
Lista de figuras	XIII
Lista de Ecuaciones	XVII
Lista de tablas	XIX
1. Introducción	3
2. Estado del Arte y Marco Teórico	10
2.1 Materiales usados en las celdas solares orgánicas.	10
2.2 Funcionamiento básico de los dispositivos orgánicos	15
2.3 Generalidades de la espectroscopia de impedancia	19
2.3.1 Tiempos de transferencia de portadores de carga, coeficiente de difusión y movilidad.....	25
2.4 Efectos de contactos.....	26
2.4.1 Contactos tipo Schottky.....	26
2.4.2 Contactos Óhmicos.....	28
3. Sección Experimental	29
4. Resultados y discusión	35
4.1 Deposición de películas de PEDOT:PSS y s-CuPC.....	35
4.2 Efecto del disolvente utilizado, en las propiedades ópticas y estructurales de la capa activa P3HT:PCBM.	39
4.2.1 Propiedades ópticas.....	39
4.2.2 Difracción de rayos X	40
4.3 Efecto de la tasa de evaporación del disolvente:	43
4.4 Caracterización eléctrica mediante espectroscopia de impedancia.....	44
4.4.1 Circuito equivalente y simulación de espectros de impedancia de materiales orgánicos	44
4.4.2 Espectroscopia de Impedancia	50
4.4.3 Efecto de la tasa de evaporación del disolvente.....	54
4.4.4 Efecto de la exposición de P3HT al aire	55
4.4.5 Efecto de la capa transportadora en la movilidad de portadores de carga	58

**Preparación de materiales fotovoltaicos orgánicos y
estudio de propiedades de transporte eléctrico usando
espectroscopia de impedancia**

5. Conclusiones	63
6. Recomendaciones	65
7. Producción Científica	66
8. Bibliografía	67

Lista de figuras

Figura 1-1 Consumo Energético Mundial.....	3
Figura 1-2 Evolución de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con diferentes tecnologías (4).	5
Figura 1-3 Evolución de la eficiencia de celdas solares que emplean como capa absorbente $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ que son materiales de la familia kesterita (16).....	6
Figura 1-4 Compilación de mejores eficiencias obtenidas en celdas solares de tecnologías emergentes.	7
Figura 2-1 Esquema energético de las estructuras degeneradas del trans-poliacetileno y el estado de transición.....	11
Figura 2-2 Esquema de orbitales moleculares sp^2 y orbitales atómicos 1s y 2p.	11
Figura 2-3 Representación de orbitales moleculares π (HOMO) y π^* (LUMO)	11
Figura 2-4 Esquema energético de la estructura aromática y quinoide del tiofeno.	11
Figura 2-5 Esquemas de las estructuras químicas a) del excitón, b) del polarón positivo y c) del polarón negativo.	12
Figura 2-6 Estructuras y siglas de algunos materiales usados como donores de electrones en celdas solares orgánicas	13
Figura 2-7 Estructuras y siglas de algunos materiales usados como aceptores de electrones en celdas solares orgánicas	13
Figura 2-8 Ordenamiento de las cadenas de rr-P3HT	14
Figura 2-9 Esquema del funcionamiento físico de un dispositivo orgánico tipo heterojuntura	15
Figura 2-10 Esquema de los fenómenos físicos de fotogeneración y recombinación en dispositivos orgánicos	16
Figura 2-11 Tipos de recombinación interfacial en dispositivos orgánicos.	17
Figura 2-12 Diagrama de energía de una celda solar orgánica con capas de transporte selectivo	18
Figura 2-13 Estructuras químicas de a) PEDOT:PSS y b) s-CuPC.....	18
Figura 2-14 Estructura ideal de una celda solar orgánica tipo BHJ.....	19
Figura 2-15 Circuito equivalente de una celda Randles.....	22
Figura 2-16 Curva de Nyquist de una celda tipo Randles	23
Figura 2-17 Curvas Nyquist en función de la magnitud de la capacitancia tomados en un mismo rango de frecuencias.....	24
Figura 2-18 Diagrama de energías de una interfase donde se genera barrera Schottky .	27
Figura 2-19 Modelo de circuito equivalente en una barrera Schottky.....	27
Figura 2-20 Diagrama de energías de una interfase donde se genera contacto Ohmico.	28

Preparación de materiales fotovoltaicos orgánicos y estudio de propiedades de transporte eléctrico usando espectroscopia de impedancia

Figura 3-1 Fotografía del sistema de cámaras anaerobias usadas por nuestro grupo para la síntesis de películas delgadas usadas en la fabricación de Celdas Solares Orgánicas	31
Figura 3-2 Esquema del montaje experimental utilizado para realizar las medidas de espectroscopia de impedancia	32
Figura 4-1 Porcentaje Transmitancia de películas de PEDOT:PSS vs. Longitud de onda en función de parámetros de deposición por “spin coating”	36
Figura 4-2 Espesor de película de PEDOT:PSS y coeficiente de variación en función de la velocidad de giro	37
Figura 4-3 Porcentaje de transmitancia de s-CuPC Vs Longitud de onda, en función de la velocidad de giro de “spin coater”	38
Figura 4-4 Porcentaje de transmitancia de s-CuPC Vs Longitud de onda, en función de la concentración de solución precursora	38
Figura 4-5 Espectros de absorbancia de películas de P3HT:PCBM depositadas sobre ITO a partir de soluciones precursoras preparadas con distintos solventes. En el recuadro se muestra la absorbancia de PCBM y P3HT en clorobenceno.	39
Figura 4-6 Difractogramas de películas de mezcla P3HT:PCBM depositadas sobre ITO a partir de soluciones con clorobenceno, o-xileno y mesitileno como solventes.	40
Figura 4-7 Espectros Raman de películas delgadas de P3HT depositadas sobre ITO utilizando distintos solventes.	42
Figura 4-8 a) Espectros de absorción y b) difractogramas de rayos X de películas de P3HT:PCBM preparadas a diferentes presiones de secado.	43
Figura 4-9 Espectro de impedancia experimental de un dispositivo tipo ITO/P3HT/Ag y curva de ajuste con base en el circuito equivalente tipo Randles	44
Figura 4-10 Curva de ajuste de los datos experimentales al modelo Randles modificado con elemento de fase constante (CPE)	45
Figura 4-11 Curva de ajuste de datos al modelo de circuito equivalente Randles modificado con un CPE y un inductor en serie	46
Figura 4-12 Esquema a) del diagrama de energías, b) de la estructura y del circuito equivalente de una celda solar sensibilizada con colorante.	47
Figura 4-13 Modelo de circuito equivalente que permite predecir el comportamiento eléctrico de un orgánico tipo BHJ	48
Figura 4-14 Circuito equivalente de un diodo tipo MIM	49
Figura 4-15 Circuito equivalente para un dispositivo orgánico tipo BHJ	49
Figura 4-16 Curvas de Nyquist de un dispositivo tipo ITO/P3HT/Al tomadas a distintos potenciales DC	50
Figura 4-17 Curvas de Nyquist de un dispositivo tipo ITO/P3HT/Ag tomadas a distintos potenciales DC inmediatamente después de fabricado el dispositivo.	51
Figura 4-18 Curvas de Nyquist de un dispositivo tipo ITO/P3HT:PCBM/Al tomadas a distintos potenciales DC	54

Figura 4-19 Curvas de Nyquist tomadas a 0,1 V (DC) de dispositivos tipo ITO/P3HT:PCBM/Al usando distintas presiones de secado durante la formación de la capa absorbente.....	55
Figura 4-20 Movilidad de portadores de carga en un dispositivo tipo ITO/P3HT/Ag, en función del tiempo de exposición a las condiciones atmosféricas.....	56
Figura 4-21 Curva Mott-Schottky realizada con base en los datos de la Tabla 4-3 y la Ecuación 2-26.	57
Figura 4-22 Curva Mott-Schottky realizada con base en los datos de la Tabla 4-3 y la Ecuación 2-26.	57
Figura 4-23 a) Espectros de impedancia de nueve dispositivos y b) c) d) ampliaciones consecutivas.	59
Figura 4-24 Curvas de Nyquist de dispositivos tipo ITO/X/P3HT:PCBM/Al, X = s-CuPC ó PEDOT, en los cuales la capa absorbente fue depositada a partir de soluciones precursoras hechas en clorobenceno y mesitileno.	61

Lista de Ecuaciones

Ecuación 2-1	$eVOC = EF_n - EF_p = EgDA - kT \ln NCNV_{np}$	17
Ecuación 2-2	$Z\omega = V(\omega)I(\omega)$	20
Ecuación 2-3	$F_s = 0_{\infty} e - stf tdt$	20
Ecuación 2-4	$V_t = \Delta V \cos \omega t$	20
Ecuación 2-5	$I_t = \Delta I \cos(\omega t + \varphi)$	20
Ecuación 2-6	$I_t = Re \Delta I e(i\omega t)$	20
Ecuación 2-7	$dI_t dt = Re i\omega \Delta I e(i\omega t)$	20
Ecuación 2-8	$dV_t dt = Re i\omega \Delta V e(i\omega t)$	20
Ecuación 2-9	$\Delta V = i\omega L \Delta I$	20
Ecuación 2-10	$\Delta I = iC\omega \Delta V$	20
Ecuación 2-11	$\Delta V = R \Delta I$	20
Ecuación 2-12	$Z_{resistencia} = R$	21
Ecuación 2-13	$Z_{capacitor} = 1/i\omega C$	21
Ecuación 2-14	$Z_{inductor} = i\omega L$	21
Ecuación 2-15	$Z_{CPE} = 1C(i\omega)n$	21
Ecuación 2-16	$Z_{paralelo} = 1/i\omega Cdl + 1/Rct$	22
Ecuación 2-17	$Z_{paralelo} = Rct Rct i\omega Cdl + 1$	22
Ecuación 2-18	$Z_{paralelo} = Rct^2 i\omega Cdl - Rct - Rct^2 \omega^2 Cdl^2 - 1 =$ $Rct Rct^2 \omega^2 Cdl^2 + 1 - Rct^2 i\omega Cdl Rct^2 \omega^2 Cdl^2 + 1$	22
Ecuación 2-19	$Z_{Total} = Rel + Rct Rct^2 \omega^2 Cdl^2 + 1 - i Rct^2 \omega Cdl Rct^2 \omega^2 Cdl^2 + 1$	22
Ecuación 2-20	$Z_{Total} = Rel + Rct^2 + \tau ct^2 \omega^2 - i Rct \tau ct \omega + \tau ct^2 \omega^2$	25
Ecuación 2-21	$\tau ct = dcd rct$	25
Ecuación 2-22	$\tau ct = e Rct dcd V$	25
Ecuación 2-23	$\tau ct = Rct Cdl$	25
Ecuación 2-24	$D = L^2 \tau ct$	26
Ecuación 2-25	$\mu = e D k T$	26
Ecuación 2-26	$CZCE - 2 = 1(V_0 - V) A^2 e \epsilon \epsilon_0 N A$	27
Ecuación 2-27	$Z_{Total} = R_s + Rct^2 + \tau ct^2 \omega^2 - i Rct \tau ct \omega + \tau ct^2 \omega^2$	27
Ecuación 4-1	$\tau = K \lambda \beta \cos \theta$	41
Ecuación 4-2	$Z\omega = Rtr Rrec^2 + i\omega / \omega rec^2 + 1 / 2 \coth[(Rtr / Rrec)^2 (1 + i\omega /$ $\omega rec)^2]$ (24)	48
Ecuación 4-3	$Z_{Total} = R_s + Rct^2 + \tau ct^2 \omega^2 - i Rct \tau ct \omega + \tau ct^2 \omega^2 + i\omega L$	50

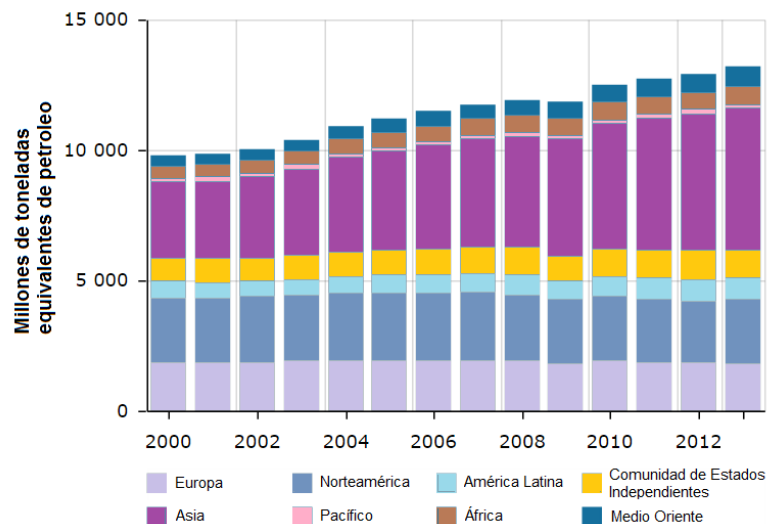
Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1 Definición de algunos parámetros eléctricos en el dominio de la frecuencia....	21
Tabla 3-1 Estructuras de los dispositivos fabricados para realizar el estudio de propiedades eléctricas usando espectroscopia de impedancia.	32
Tabla 4-1 Valores de ancho de altura media e intensidad de señales de difracción, correspondientes a las muestras cuyos difractogramas se muestran en la Figura 4-6	40
Tabla 4-2 Valores de “FWHM” y relación de intensidades de señales C-C/C=C y número de onda de la señal de estiramiento C=C según la Figura 4-7.....	42
Tabla 3-5 Capacitancia en la zona de carga espacial (C_{ZCE}) y Resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) correspondientes a las curva de Nyquist de la Figura 3-16 para el dispositivo (ITO/P3HT/Al)	52
Tabla 3-6 Capacitancia en la zona de carga espacial (C_{ZCE}) y Resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) correspondientes a las curva de Nyquist de la Figura 3-17 para el dispositivo (ITO/P3HT/Ag)	52
Tabla 3-7 Movilidad de portadores de carga mayoritarios y movilidad normalizada respecto a la capacitancia, en un dispositivo ITO/P3HT/Al a 0,1 V (DC), usando distintos solventes en la solución precursora de P3HT.....	53
Tabla 3-8 Movilidad de portadores de carga minoritarios y movilidad normalizada respecto a la capacitancia, en un dispositivo ITO/P3HT/Ag a 0,1 V (DC), usando distintos solventes en la solución precursora de P3HT.....	53
Tabla 3-9 Movilidad de portadores de carga y movilidad normalizada respecto a la capacitancia, en un dispositivo tipo ITO/P3HT:PCBM/Al, en función de la presión de secado de la capa absorbente.....	55
Tabla 3-10 Movilidad de portadores de carga para dispositivos tipo ITO/X/Y/Al donde X = s-CuPC ó PEDOT y Y = P3HT:PCBM, P3HT ó PCBM.	60
Tabla 3-11 Movilidad de portadores de carga en dispositivos tipo ITO/X/P3HT:PCBM/Al, X = s-CuPC ó PEDOT, en los cuales la capa absorbente fue depositada a partir de soluciones precursoras hechas en clorobenceno y mesitileno.....	62

1.Introducción

Según la organización *Population Reference Bureau (PRB)*, se espera un incremento en la población humana mundial (respecto al año 2014), de 2.500.000.000 millones, para un total de 9.700.000.000 de habitantes en el año 2050 (1). El incremento poblacional causa enormes necesidades de producción y distribución de energía, que exigen un aumento del consumo energético mundial, como se muestra en la Figura 1-1 (2) y que se espera, sea de entre un 50-60% en los siguientes 25 años (3).

Figura 1-1 Consumo Energético Mundial



Se sabe que las reservas de carbón, petróleo y gas pueden satisfacer los requerimientos energéticos mundiales durante todo el siglo XXI y podría suplir el 80% de la demanda energética mundial para el año 2030 (3). Sin embargo, es bien conocido que el uso de combustibles fósiles no solo contribuye al calentamiento global, sino que además produce un impacto medioambiental negativo (3). Con el fin de reducir los efectos adversos del uso de hidrocarburos, se plantea la necesidad de generar nuevas políticas de desarrollo sostenible a nivel mundial, principalmente en dos grandes metas. La disminución de la tasa de crecimiento de la demanda energética mundial y el incremento de la contribución de las denominadas *energías renovables* y *energías limpias* en el abastecimiento energético mundial.

Entre las tecnologías de generación a partir de fuentes renovables, la tecnología solar fotovoltaica es la que técnicamente es más apropiada para generar electricidad limpia, razón por lo cual ha tenido un incremento promedio anual del 60% en los últimos 5 años (4) y una capacidad instalada hasta el 2013 de aproximadamente 139 GW. En las últimas décadas se ha desarrollado una amplia variedad de dispositivos fotovoltaicos usando diferentes materiales, arquitecturas y tecnologías (ver Figura 1-2 (5)).

La generación fotovoltaica para aplicaciones terrestres se inició con la denominada tecnología de silicio (tecnología de primera generación) y posteriormente se desarrolló una nueva tecnología denominada de capa (tecnología de segunda generación) que permitió reducir significativamente el costo de manufactura de los módulos fotovoltaicos. Recientemente surgió una nueva tecnología basada en los denominados materiales emergentes, cuyo meta es desarrollar dispositivos fotovoltaicos a bajo costo, constituidos por materiales abundantes en la naturaleza y de bajo impacto ambiental. Los datos reportados en la Figura 1-2 resumen como ha sido la evolución en los últimos 20 años de la eficiencia de los dispositivos que se han desarrollado usando diferentes materiales, arquitecturas y tecnologías. Los máximos valores de eficiencia logrados a nivel de laboratorio con estos dispositivos se resume a continuación:

i) Celdas solares de primera generación:

- basadas silicio monocristalino, con las cuales se ha obtenido eficiencias del 25% (6)
- Celdas solares con arquitectura tandem o multijuntura: 3 junturas con concentrador solar, con eficiencias del 44,4% (7). 4 junturas con concentrador solar 46 % (8) .

ii) Celdas solares de segunda generación (tecnología de película delgada):

- Basadas en CdTe, con las cuales se han logrado eficiencias del 21.5% (9) .
- Basadas en película delgada CIGS con una eficiencia de conversión del 20.9% (10).

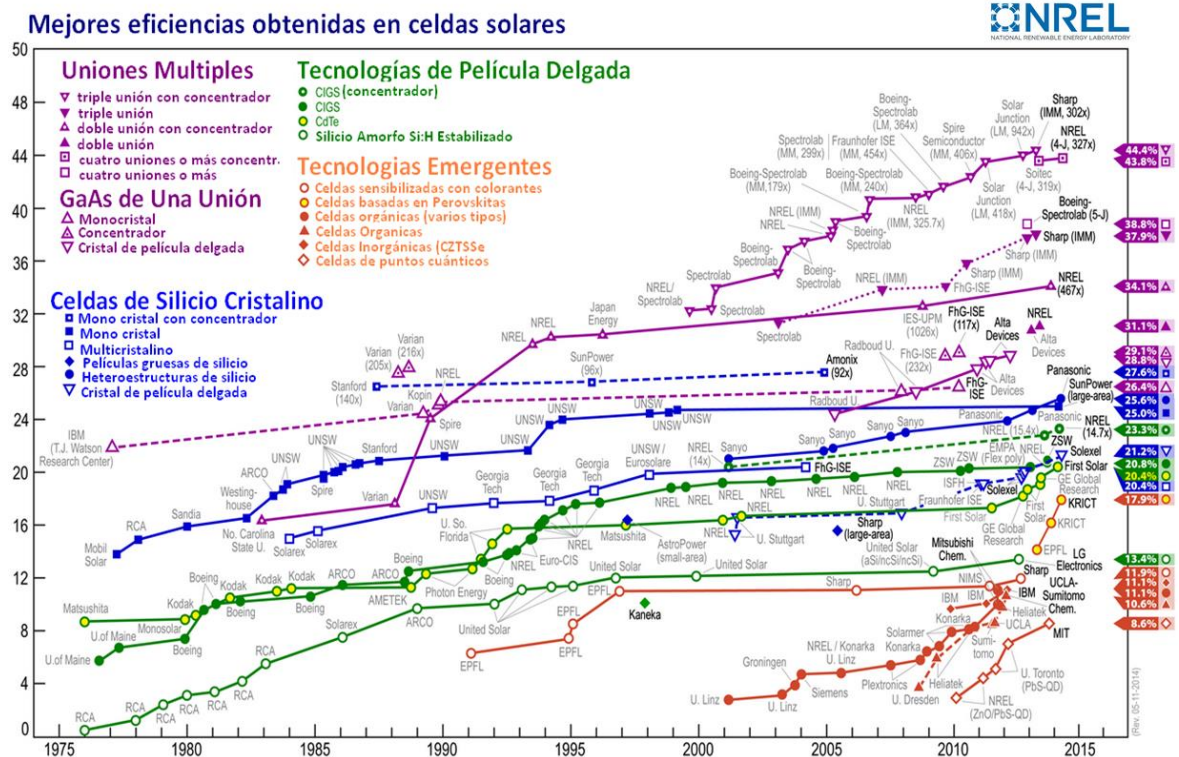
iii) Celdas solares fabricadas con tecnología de películas delgadas de materiales emergentes:

- Basadas en puntos cuánticos, con las cuales se ha obtenido una eficiencia 9% (11)
- Basadas en compuestos con estructura cristalina tipo Kesterita con un máximo de eficiencia de 12 % obtenido usando técnica de crecimiento en solución (12).
- Basadas en compuestos con estructura cristalina tipo perovskita, con las cuales han alcanzado eficiencias del 20.1 % (13) .

- Basadas en materiales orgánicos, con eficiencia del 11,1% (14).

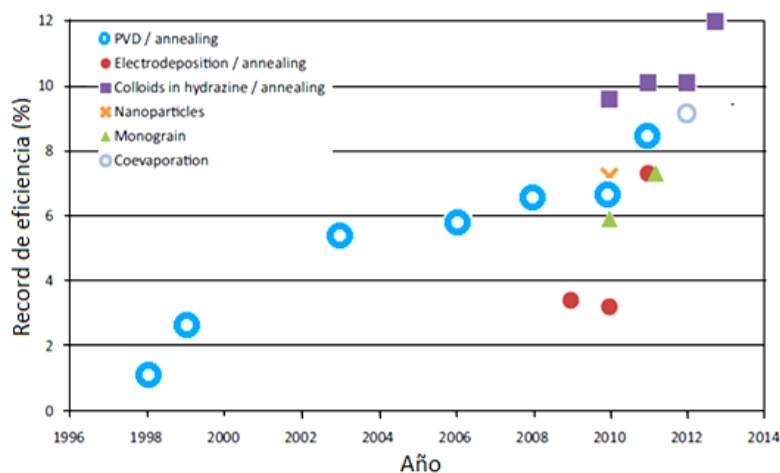
Desde el punto de vista económico, la generación fotovoltaica tiene limitaciones debido a que el kW/h generado fotovoltaicamente es más costoso que el generado convencionalmente; sin embargo, actualmente se encuentran en ejecución estrategias que garantizan que en el mediano plazo el costo de la energía generada fotovoltaicamente podrá ser igual o inferior al costo de la generada convencionalmente. Estas incluyen entre otras la reducción de costos mediante generación fotovoltaica a partir de nuevos materiales y nuevas tecnologías. Un ejemplo de ello es la tecnología de película delgada que permitió fabricar módulos FV basados en CdTe y compuestos tipo calcopirita de $Cu(In,Ga)Se_2$ a un menor costo que los fabricados con tecnología de silicio que históricamente ha predominado en el mercado de módulos solares (15); sin embargo los módulos solares de película delgada incluyen elementos tóxicos como el Cd y poco abundantes en la naturaleza como el Indio y el Galio, lo cual limita el crecimiento de la producción industrial de módulos a gran escala (TW/año) además producir un gran impacto ambiental negativo.

Figura 1-2 Evolución de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con diferentes tecnologías (4).



En los últimos años surgieron nuevos materiales fotovoltaicos denominados emergentes y nuevas tecnologías de fabricación con los cuales se aspira a dar solución a estas dos limitaciones. Entre estas se destaca la tecnología de celdas solares inorgánicas basadas en compuestos tipo kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (16), con las cuales se ha logrado un rápido incremento en eficiencia (ver Figura 1-3) (16).

Figura 1-3 Evolución de la eficiencia de celdas solares que emplean como capa absorbente $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ que son materiales de la familia kesterita (16)

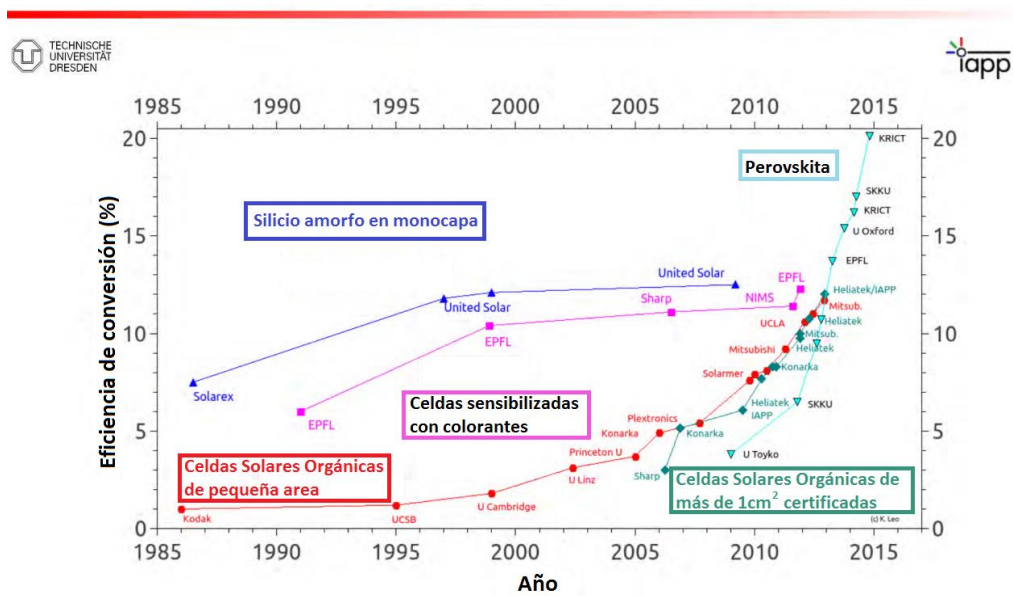


Recientemente han surgido otras tecnologías de fabricación de dispositivos basados en otros materiales emergentes, entre las que se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes (“DSSC; Dye Sensitized Solar Cells”), las celdas solares basadas en compuestos híbridos metal-orgánicos con estructura perovskita, las celdas solares de puntos cuánticos (“QDSC; Quantum Dots Solar Cells”) (17) y las celdas orgánicas basadas en polímeros semiconductores y derivados del fullereno.

Los materiales orgánicos se encuentran entre los materiales más promisorios como alternativas a las tecnologías fotovoltaicas mencionadas anteriormente, pues presentan varias ventajas. Se pueden procesar mediante técnicas sencillas y económicas como deposición mediante recubrimiento por giro (“spin coating”) (18), están constituidos de elementos abundantes en la tierra, presentan coeficientes de absorción mayores a los de los materiales inorgánicos lo que se traduce en dispositivos más delgados que requieran cantidades muy pequeñas de material y permiten fabricar módulos flexibles de gran área (19) que se adaptan fácilmente a cualquier superficie. La tecnología de celdas solares orgánicas se encuentra aún bajo desarrollo y existen aún dos grandes retos que

deben ser superados para avanzar a la comercialización de módulos basados en este tipo de materiales. Uno de ellos es mejorar la eficiencia del dispositivo que se encuentra fuertemente limitada por las propiedades de transporte eléctrico (3) (18) (20). El otro reto consiste en incrementar su vida útil considerando que la mayoría de los materiales orgánicos se degradan con mayor facilidad que los materiales inorgánicos (20) (21). En la Figura 1-4 se resume el avance logrado en eficiencia de celdas solares de tecnologías emergentes (22).

Figura 1-4 Compilación de mejores eficiencias obtenidas en celdas solares de tecnologías emergentes.



La eficiencia de las celdas solares basadas en materiales orgánicos se ve limitada principalmente por un pobre transporte eléctrico y por dificultad en el procesos de generación de portadores libres ya que a diferencia de lo que ocurre en los semiconductores inorgánicos, los portadores de carga no se separan completamente durante la absorción sino que permanecen en un estado de interacción conocido como estado excitónico. Estas limitaciones son significativamente afectadas por las condiciones de fabricación de los dispositivos y por tratamientos posteriores a la fabricación. En trabajos anteriores del grupo de materiales semiconductores y energía solar se ha demostrado que con solo cambiar el solvente usado para preparar la suspensión a través del cual se obtienen las películas de los materiales, las propiedades ópticas, estructurales y por consiguiente eléctricas pueden mejorar significativamente.

Existen distintas técnicas de caracterización que permiten determinar parámetros que afectan el desempeño eléctrico de los materiales orgánicos, como por ejemplo el “tiempo de vuelo” y “extracción de portadores mediante incremento lineal del voltaje” (23); sin embargo estos presentan limitaciones tales como equipos complejos de alto costo y espesores superiores a $1\mu\text{m}$ (mucho más grandes que los espesores de los materiales orgánicos usados en celdas solares y la información que suministran está limitada básicamente a hallar la movilidad de portadores. Por el contrario la espectroscopia de impedancia permite encontrar no solo la movilidad de los portadores de carga (electrones y huecos) y por ende su coeficiente de difusión, sino también el tiempo de vida media y la longitud media de recorrido de los portadores de carga, presentando un panorama mucho más amplio acerca de las propiedades eléctricas de los dispositivos estudiados en el que se incluyen los fenómenos que afectan el transporte eléctrico de los materiales, acumulaciones de portadores de carga y fenómenos interfaciales como tasas de recombinación y formación de barreras Schottky. Además, esta es una técnica versátil que permite realizar diferentes experimentos para estudiar fenómenos que surgen al variar las condiciones durante la toma de los espectros de impedancia como intensidad y longitud de onda de radiación, temperatura, potencial DC. En adición, mediante la implementación de modelos del circuito equivalente conformado por elementos sencillos como resistencias y capacitores en serie y en paralelo, solucionados con ayuda de técnicas modernas de solución de ecuaciones, es posible encontrar expresiones matemáticas que permitan simular los espectros de impedancia experimentales para establecer los valores más cercanos de dichos elementos. Distintos estudios teóricos hacen posible la correlación de los valores de elementos de circuito encontrados con los parámetros de transporte eléctrico mencionados anteriormente.

En este trabajo se realizaron contribuciones en aspectos relacionados con la preparación de películas delgadas de ITO (“Indium Tin Oxide”, óxido de estaño dopado con indio), Ag y Al crecidas usando la técnica de sputtering rf para ser usadas como contacto eléctrico superior en celdas solares orgánicas así como también de películas delgadas de PEDOT:PSS (Poli-etilendioxitiofeno:poli-estirensulfonato) y s-CuPC (ftalocianina de cobre tetra-sulfonada) sobre $(\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn})$ (ITO) depositadas por spin coating con propiedades adecuadas para ser usadas como capa transportadora de huecos en celdas solares

orgánicas basadas en P3HT:PCBM (poli-3-hexiltiofeno: ester metílico del ácido 6-fenil-6-C70-butírico). La evaluación de las propiedades se realizó mediante caracterización óptica, estructural y eléctrica, usando técnicas de espectrofotometría UV-VIS, difracción de rayos-x, espectroscopía Raman y resistencia de hoja. La contribución de mayor relevancia se relaciona con el estudio de propiedades de transporte eléctrico de las capas que conforman las celdas orgánicas con estructura ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM y sus interfases, mediante espectroscopia de impedancia.

2. Estado del Arte y Marco Teórico

2.1 Materiales usados en las celdas solares orgánicas.

Uno de los primeros materiales orgánicos estudiados por sus propiedades eléctricas fue el trans-poliacetileno, cuya estructura consiste en una cadena carbonada con dobles enlaces conjugados a lo largo de toda su extensión (24). Mediante resonancia de los enlaces dobles conjugados de toda la cadena, se puede hablar de dos estados energéticos degenerados, que presentan un estado de transición de interconversión en donde todos los enlaces C-C de la cadena tendrían la misma longitud (24). Si la estructura del estado de transición fuera estable, el trans-poliacetileno tendría conductividad característica de un metal (24). Sin embargo el estado de transición rápidamente se dimeriza hacia cualquiera de los dos estados degenerados del polímero (Ver Figura 2-1) (24). Desde el punto de vista de la formación de los enlaces moleculares, cualquiera de los dos estados degenerados está formado por átomos de carbono enlazados a 3 átomos; dos de carbono y uno de hidrógeno (25). En esas condiciones, los átomos de carbono requieren de 3 enlaces sigma para lo cual un orbital atómico 2s y dos orbitales 2p se hibridizan y forman 3 orbitales sp², quedando a disposición un último orbital 2p (ver Figura 2-2). La teoría del orbital molecular dice que los orbitales atómicos 2p de dos carbonos vecinos pueden formar un orbital π enlazante y un orbital π antienlazante (π^*), dependiendo de la configuración de los lóbulos de cada orbital p durante la formación del enlace (25). Estos dos orbitales moleculares, π y π^* corresponden a los orbitales moleculares, ocupado de más alta energía (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO) y desocupado de más baja energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO), respectivamente (25) (Ver Figura 2-3). A medida que se comienzan a unir monómeros al sistema inicial, los nuevos HOMO y LUMO que entran a formar parte del sistema, presentan ligeras variaciones energéticas que permiten que el principio de Pauli, que dice que dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos, se siga cumpliendo (25). Así, el poliacetileno presenta un

diagrama de bandas análogo al de un semiconductor inorgánico donde la bandas de valencia y de conducción son reemplazadas por las bandas π (HOMO) y π^* (LUMO), respectivamente (Ver Figura 2-3) (24).

Figura 2-1 Esquema energético de las estructuras degeneradas del trans-poliacetileno y el estado de transición.

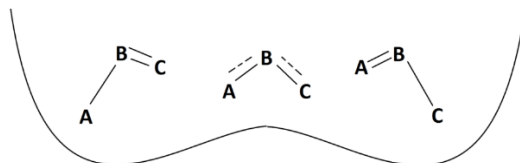


Figura 2-2 Esquema de orbitales moleculares sp^2 y orbitales atómicos 1s y 2p.

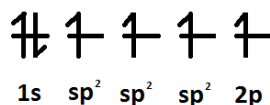
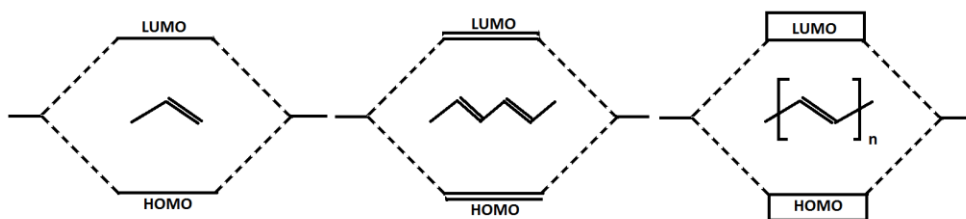
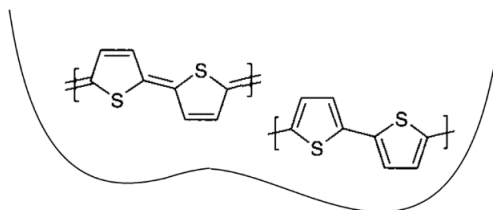


Figura 2-3 Representacion de orbitales moleculares π (HOMO) y π^* (LUMO)



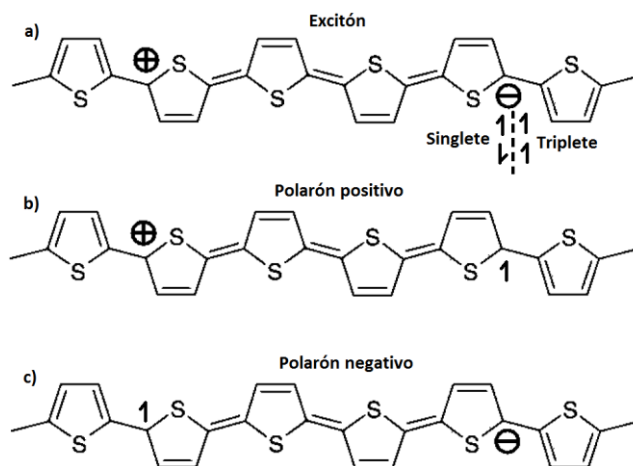
En el caso de un polímero cuyas estructuras resonantes, o estados energéticos basales, no son energéticamente equivalentes, una amplia gama de quasi-partículas como excitones, polarones y bipolarones pueden aparecer. Ese es el caso de los politiofenos, en donde la estructura aromática es energéticamente más estable que la estructura quinoide (Ver Figura 2-4) (24).

Figura 2-4 Esquema energético de la estructura aromática y quinoide del tiofeno.



Si un fotón con energía suficiente para generar una excitación energética incide en el politiofeno, la formación de dos portadores de carga libres no ocurre puesto que la constante dieléctrica (interpretada en el presente contexto como la capacidad de un material de separar cargas) de los semiconductores orgánicos o poliméricos (3...6), es mucho más baja que la de los semiconductores inorgánicos (25). En cambio se genera un excitón, es decir una carga positiva y una negativa (la carga negativa es un par electrónico que puede encontrarse en configuración singlete o triplete; ver Figura 2-5 a)) que se encuentran unidas por interacción coulumbica y separadas por la forma resonante tipo quinoide (ver Figura 2-5 a)) (24). Entonces se requiere de una estrategia para obtener portadores libres a partir del excitón. Una opción que funciona bastante bien, consiste en colocar el material absorbente en contacto con otro semiconductor (aceptor de electrones) cuyo LUMO debe ser de menor energía que aquel del material absorbente para que dicha diferencia energética, permita transferir espontáneamente un electrón a través de la interface (donor de electrones-aceptor de electrones), dejando atrás lo que se conoce como un polarón positivo y generando en el material aceptor un polarón negativo (24). El polarón positivo consiste en una carga positiva y un electrón desapareado que se encuentran separados por la forma quinoide del politiofeno, mientras el polarón negativo consiste en un par electrónico y un electrón desapareado que se encuentran separados por la forma quinoide del politiofeno (ver Figura 2-5 b) y c)) (24).

Figura 2-5 Esquemas de las estructuras químicas a) del excitón, b) del polarón positivo y c) del polarón negativo.



La presencia de cualquiera de estas cuasi-partículas como ya se mencionó antes, está asociadas a una modificación en la estructura del polímero, y de forma similar a la presencia de un defecto en una red cristalina inorgánica, esas modificaciones estructurales inducen la generación de estados energéticos dentro de la zona prohibida denominados estados excitónicos o polarónicos. En la Figura 2-6 y Figura 2-7 se muestran las estructuras de algunos de los materiales donores y aceptores de electrones más usados en las celdas solares orgánicas (26).

Figura 2-6 Estructuras y siglas de algunos materiales usados como donores de electrones en celdas solares orgánicas

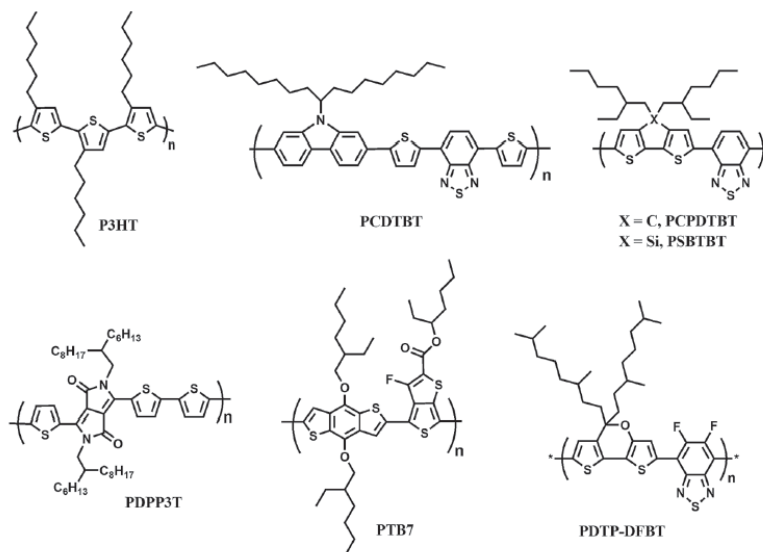
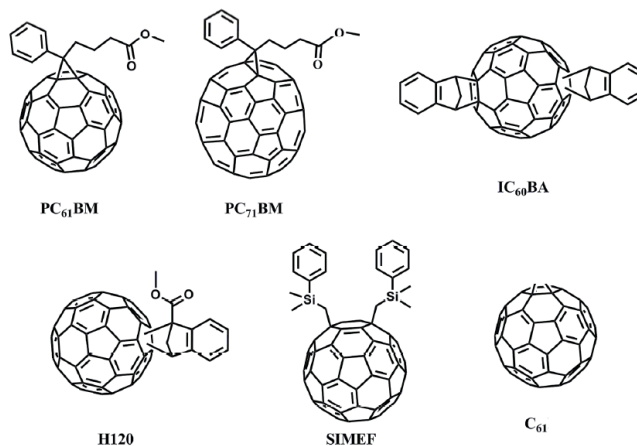
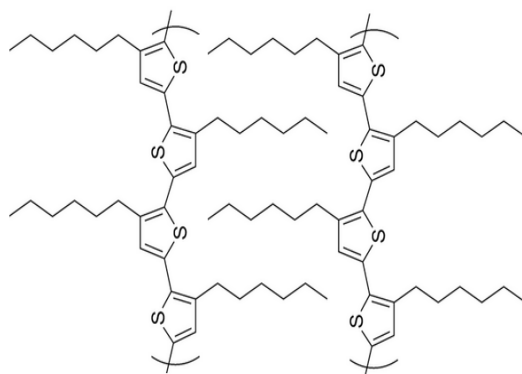


Figura 2-7 Estructuras y siglas de algunos materiales usados como aceptores de electrones en celdas solares orgánicas



El poli-3-hexiltiofeno (P3HT), el material donador utilizado en el presente trabajo, es un polímero con LUMO de alta energía (que le otorga la capacidad donora), que normalmente sufre dopado tipo p y se degrada cuando entra en contacto con oxígeno y humedad en presencia de radiación (27). Es un polímero derivado del tiofeno, es decir que las dos formas resonantes no degeneradas energéticamente, permiten la existencia de las cuasi-partículas mencionadas anteriormente. Además el isómero regio-regular, rr-P3HT, es un polímero altamente cristalino debido a que las cadenas alquílicas pueden entrecruzarse con aquellas pertenecientes a otras cadenas poliméricas (Ver Figura 2-8), favoreciendo el ordenamiento molecular, que podría estar relacionado con la capacidad del semiconductor de transportar corriente.

Figura 2-8 Ordenamiento de las cadenas de rr-P3HT



El material aceptor normalmente utilizado en conjunto con el P3HT es el éster metílico del ácido 6-fenil-6-C₇₁-butírico (PCBM) (Ver Figura 2-7). Los fullerenos en general presentan LUMOs de baja energía o afinidades electrónicas muy grandes, por lo que son excelentes materiales aceptores. Debido a que el fullereno es insoluble en prácticamente cualquier disolvente, se realizan modificaciones químicas donde se agregan grupos funcionales que faciliten su solubilidad en disolventes orgánicos. Por ejemplo el PCBM, es soluble en varios disolventes orgánicos comunes (28) (18).

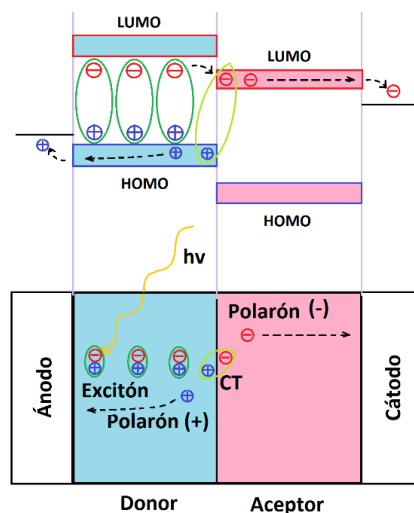
En este trabajo se estudiara la pareja donor-aceptor P3HT-PCBM, pues ha presentado excelentes resultados, y ha permitido fabricar celdas orgánicas de alta eficiencia (29).

2.2 Funcionamiento básico de los dispositivos orgánicos

El funcionamiento básico de un dispositivo fotovoltaico orgánico (24) (25) (30), difiere considerablemente del funcionamiento de los dispositivos inorgánicos tipo homo y heterojuntura. Los procesos que llevan a la generación de fotocorriente en una celda solar orgánica, son (ver Figura 2-9):

1. Absorción de radiación por parte de los materiales aceptor y/o donador en la capa activa y formación del excitón.
2. Difusión del excitón, hasta la interfase donador-aceptor.
3. Formación de un estado de *Transferencia de Carga* (Charge Transfer; CT) donde un electrón es transferido a través de la interfase donador-aceptor, impulsado por el campo eléctrico existente entre la interfase donador/aceptor, donde posteriormente continua interactuando débilmente con la carga positiva restante en el material donador.
4. Disociación térmica del estado de transferencia de carga y generación de portadores libres (polarones)
5. Difusión de polarones negativos a través del material aceptor y polarones positivos a través del material donador.
6. Transferencia de portadores desde la capa activa (unión de materiales donador y aceptor) hasta los electrodos, favorecida por la diferencia energética entre el LUMO del aceptor y el cátodo, y entre el HOMO del donador y el ánodo

Figura 2-9 Esquema del funcionamiento físico de un dispositivo orgánico tipo heterojuntura



Adicional a los procesos que llevan a una generación efectiva de fotocorriente, existen varios mecanismos de relajación de cuasi partículas que limitan la generación de fotocorriente en un dispositivo fotovoltaico orgánico (Figura 2-10) (31). La recombinación puede darse en varios instantes del proceso de fotogeneración: i) luego de la absorción de radiación y generación del excitón, el material donador puede volver a su estado inicial mediante emisión de radiación (fluorescencia) (31) ii) mediante relajación térmica (“quenching”) (31); Existen también distintos tipos de recombinación en la interfase (Figura 2-11), iii) por ejemplo la recombinación geminal, donde un excitón que pasa a un estado de transferencia de carga, se recombina antes de separarse en cargas libres (Figura 2-11 a)), iv) también está la recombinación de portadores libres provenientes de los materiales donador y aceptor, se encuentran en la interfase y se recombinan produciendo luminiscencia (Figura 2-11 b)), v) los portadores de carga también pueden recombinarse con cargas atrapadas en estados energéticos interfaciales que facilitan la recombinación (Figura 2-11 c)), vi) por último también es posible que se presente difusión reversa donde los portadores libres pasan por efecto túnel directamente hacia el contacto equivocado, donde se produce una recombinación; lo anterior puede suceder si el excitón precursor de dichos portadores libres, se disocia muy cerca de cualquiera de los contactos eléctricos (Figura 2-11 d)).

Figura 2-10 Esquema de los fenómenos físicos de fotogeneración y recombinación en dispositivos orgánicos

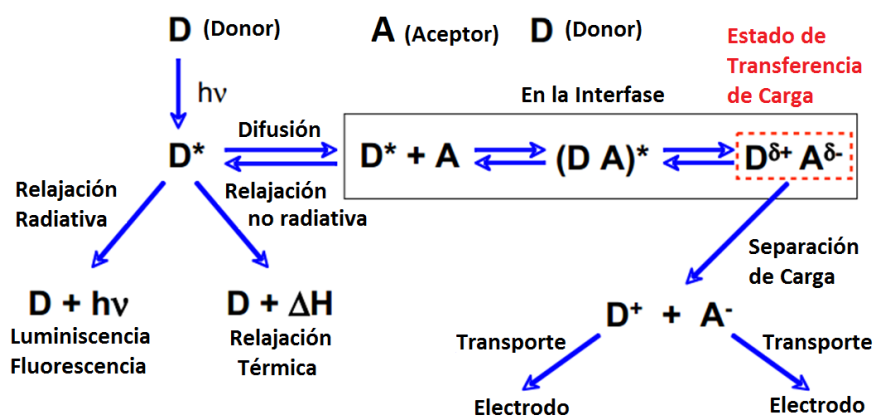
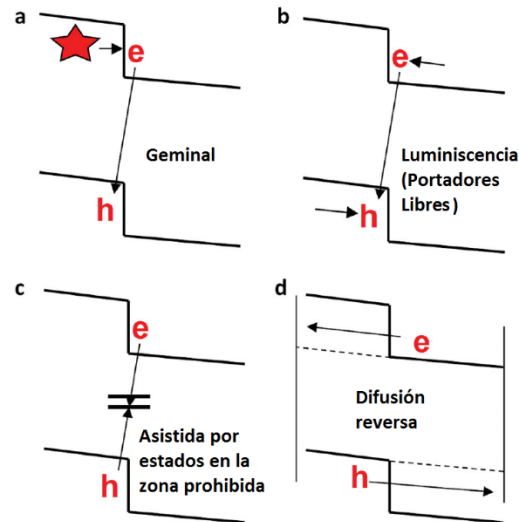


Figura 2-11 Tipos de recombinación interfacial en dispositivos orgánicos.



El máximo V_{oc} obtenido con una celda orgánica se encuentra determinado por la diferencia entre los cuasi-niveles de Fermi, es decir, los niveles virtuales que, de forma similar al nivel de Fermi en condiciones de equilibrio, están relacionados con la concentración de portadores de carga en las bandas de conducción y de valencia, durante un proceso de inyección de portadores por radiación incidente o aplicación de un voltaje externo (32) (25). La diferencia energética entre los cuasi-niveles de Fermi depende de la diferencia energética entre los niveles HOMO del donador y LUMO del aceptor (E_g^{DA}), la densidad de portadores de carga (n, p), la densidad de estados en las bandas HOMO y LUMO ($N_V N_C$), la constante de Boltzmann k y la temperatura T , según la Ecuación 2-1.

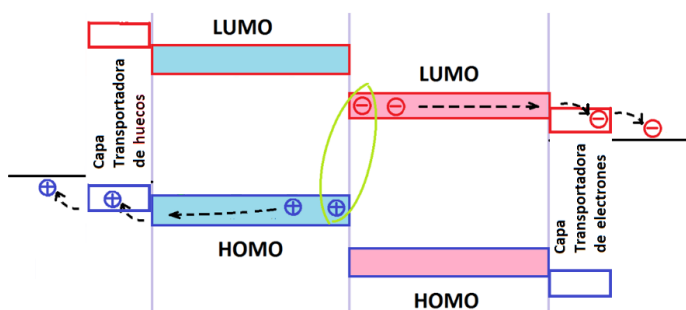
$$\text{Ecuación 2-1 } eV_{oc} = E_F^n - E_F^p = E_g^{DA} - kT \ln \frac{N_C N_V}{np}$$

La J_{sc} , se encuentra limitada principalmente por la absorción de radiación, difusión de excitones, movilidad de portadores y recombinación (33); el factor de llenado resulta ser una característica bastante sensible a cambios en la movilidad, los tiempos de vida de portadores y las interfases en el dispositivo (33).

Uno de los procesos que mejora la fotogeneración de corriente eléctrica en una celda orgánica, tiene que ver con la transferencia selectiva de portadores desde la capa activa hacia los electrodos; esto se consigue incorporando en la estructura del dispositivo capas transportadoras selectivas de electrones y huecos entre la capa activa y el cátodo y entre la capa activa y el ánodo respectivamente (Ver Figura 2-12). Las capas transportadoras

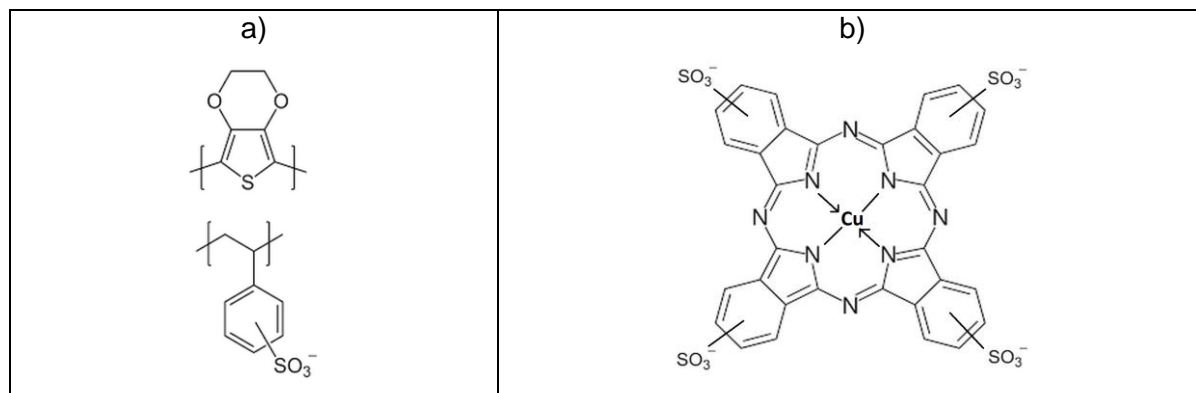
deben facilitar el acople mecánico entre los electrodos y la capa activa, deben permitir el paso de un tipo de portadores mientras bloquean el paso del otro tipo. Así, las capas transportadoras minimizan la recombinación de difusión reversa (34).

Figura 2-12 Diagrama de energía de una celda solar orgánica con capas de transporte selectivo



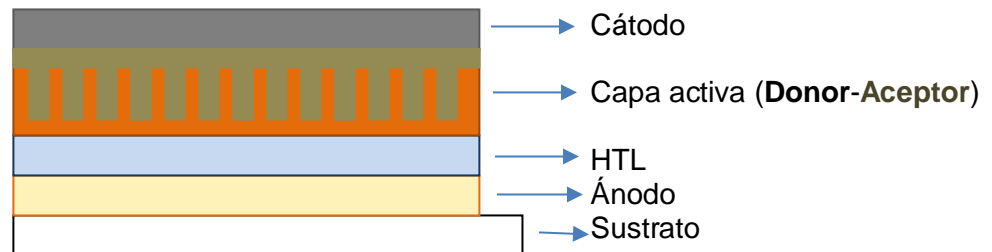
En el caso de celdas solares basadas en polímeros, excelentes resultados se han obtenido empleando PEDOT:PSS (poli-etilendioxitiofeno: ácido poliestirensulfónico, Figura 2-13 a)) como capa conductora de huecos (“hole transport layer”, HTL) (34). Sin embargo, es bien conocido que el PEDOT:PSS produce corrosión del óxido de estaño dopado con indio (Indium Tin Oxide; ITO), un óxido conductor que normalmente se utiliza como ánodo (34). La ftalocianina de cobre tetrasulfonada (tetrasulfonic copper phthalocyanine; s-CuPC, Figura 2-13 b)), es un material alternativo al PEDOT:PSS que presenta buenos resultados como material transportador de huecos y no induce corrosión en el ánodo (34). Ambos materiales son estudiados en este trabajo como capas transportadoras de huecos. Por otra parte, como capa transportadora de electrones, basta con hacer un contacto directo entre el PCBM y el cátodo (generalmente Al).

Figura 2-13 Estructuras químicas de a) PEDOT:PSS y b) s-CuPC



La fabricación de celdas orgánicas con estructura tipo “heterounión en el interior de la capa activa” (“bulkheterojunction”; BHJ) permitió obtener mejores eficiencias (29). Este concepto implica la preparación de una capa activa constituida por una mezcla de los dos componentes (aceptor-donor), con lo cual se aumenta notablemente el área interfacial donador-aceptor. Lo anterior favorece la disociación de los excitones para generar portadores libres, y por ende, se mejoró la eficiencia de los dispositivos. En la Figura 2-14 se muestra la estructura ideal de una celda orgánica tipo BHJ. Con este concepto se busca tener tamaños controlados de dominios independientes, de alrededor del doble de la longitud de difusión de los excitones formados (es decir tamaños de dominio de aproximadamente 10nm) (25), así como alta penetrabilidad y contacto entre los dominios donador-aceptor. También se busca tener un contacto directo y selectivo de los materiales en la mezcla con el adecuado contacto eléctrico.

Figura 2-14 Estructura ideal de una celda solar orgánica tipo BHJ



2.3 Generalidades de la espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancia permite medir fácilmente los valores de resistencias, capacitancias y demás elementos de un circuito eléctrico. Una perturbación periódica de potencial $\hat{V}(\omega)$ o de corriente $\hat{I}(\omega)$ es aplicada al sistema mientras la respuesta en corriente o voltaje es adquirida. La impedancia relaciona el pulso introducido con la señal obtenida (Ecuación 2-2 $Z(\omega) = \frac{\hat{V}(\omega)}{\hat{I}(\omega)}$), en el dominio de la frecuencia al cual se accede mediante la transformada de Laplace (L) del voltaje y la corriente (Ecuación 2-3) (35) (36). Trabajar en el dominio de la frecuencia es necesario cuando la frecuencia de la perturbación sinusoidal se vuelve importante, ya que en estas condiciones, trabajar en el dominio del tiempo se hace demasiado complejo.

Ecuación 2-2 $Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}$

Ecuación 2-3 $F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt$

Donde $s = i\omega$ e $i = \sqrt{-1}$

El símbolo sombrero sobre las cantidades de la Ecuación 2-2 indica que se trata de pequeñas perturbaciones, o la amplitud compleja de una perturbación ac sinusoidal dada por la Ecuación 2-4 y la Ecuación 2-5 (37):

Ecuación 2-4 $V(t) = |\Delta V| \cos \omega t$

Ecuación 2-5 $I(t) = |\Delta I| \cos(\omega t + \varphi)$

Teniendo en cuenta que $\cos(\omega t + \varphi) = \text{Re}\{e^{i(\omega t + \varphi)}\}$ se puede escribir la perturbación de corriente como

Ecuación 2-6 $I(t) = \text{Re}\{\Delta I e^{i\omega t}\}$

Donde $\Delta I = |\Delta I| e^{i\varphi}$, y aplicando el operador derivada a ambos lados de la ecuación:

Ecuación 2-7 $\frac{dI(t)}{dt} = \text{Re}\{i\omega \Delta I e^{i\omega t}\}$

De forma similar se puede llegar a que:

Ecuación 2-8 $\frac{dV(t)}{dt} = \text{Re}\{i\omega \Delta V e^{i\omega t}\}$

Sabiendo que la relación fundamental entre corriente y voltaje para un inductor, un capacitor y una resistencia (elementos de circuito comunes) son $V(t) = L \frac{dI(t)}{dt}$, $I(t) = C \frac{dV(t)}{dt}$ y $V(t) = RI(t)$, respectivamente, se puede demostrar que la respuesta de corriente en el dominio de la frecuencia a una perturbación sinusoidal de voltaje, para un inductor, un capacitor y una resistencia, son (37):

Ecuación 2-9 $\Delta V = i\omega L \Delta I$

Ecuación 2-10 $\Delta I = iC\omega \Delta V$

Ecuación 2-11 $\Delta V = R \Delta I$

Y según la definición de impedancia de la Ecuación 2-2 se puede deducir que el aporte a la impedancia de cada elemento de circuito es:

Ecuación 2-12 $Z_{resistencia} = R$

Ecuación 2-13 $Z_{capacitor} = \frac{1}{i\omega C}$

Ecuación 2-14 $Z_{inductor} = i\omega L$

Donde R es el valor de la resistencia, C es la capacitancia y L es la inductancia, de los mismos elementos cuando son evaluados en condiciones de corriente directa (dc). Hace falta introducir un elemento cuya existencia no puede intuirse a partir de los elementos de circuito convencionales. Se trata del elemento de fase constante (constant phase element; *CPE*) cuya impedancia está definida como (38).

Ecuación 2-15 $Z_{CPE} = \frac{1}{C(i\omega)^n}$

Así cuando n está entre 0,8 y 1, el elemento de fase constante se comporta como un capacitor, si n es 0,5, como una impedancia de Warburg, si es 0 como una resistencia y si es -1 como un inductor (38). Este elemento de fase constante se encuentra con frecuencia en los sistemas reales y tiene en cuenta la presencia de concentraciones inhomogéneas de portadores de carga, trampas interfaciales, defectos, procesos de difusión y reacomodamientos estructurales, así como posibles fenómenos de inducción (38).

En la Tabla 2-1 se muestran algunas definiciones comúnmente encontradas en la espectroscopia de impedancia (39):

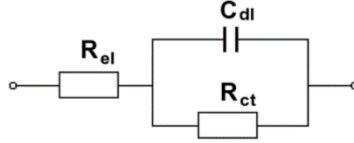
Tabla 2-1 Definición de algunos parámetros eléctricos en el dominio de la frecuencia

Denominación	Definición	Partes real e imaginaria
Impedancia	$Z(\omega)$	$Z = Z' + iZ''$
Admitancia	$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)}$	$Y = Y' + iY''$
Angulo de fase	$\tan \delta = \frac{Z''}{Z'}$	
Capacitancia compleja	$C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z(\omega)}$	$C^* = C' + iC''$

La combinación en serie y/o paralelo de los elementos de circuito anteriormente mencionados permiten explicar casi cualquier fenómeno de transporte eléctrico. Por ejemplo, un modelo de circuito equivalente bastante común que permite explicar una

gran variedad de fenómenos de transporte interfaciales, se conoce como la celda de Randles, Figura 2-15 (37) (38):

Figura 2-15 Circuito equivalente de una celda Randles



La celda de Randles normalmente se utiliza para explicar procesos electroquímicos donde ocurre transferencia de carga a través de una interfase sólido-líquido y a través de un electrolito. De esta forma, en una reacción de electrodo, R_{el} es la resistencia al paso de corriente a través del electrolito, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa eléctrica y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfase (37) (38).

Para un circuito como el de la Figura 2-15, al sumar las distintas expresiones de los componentes del circuito de igual forma que se suman las resistencias según las leyes de Kirchhoff, es posible encontrar una expresión para las componentes imaginaria y real de la impedancia en función de la frecuencia; Se puede comenzar sumando los dos elementos en paralelo:

$$\text{Ecuación 2-16 } Z_{\text{paralelo}} = \frac{1}{i\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct}}}$$

Reacomodando se obtiene:

$$\text{Ecuación 2-17 } Z_{\text{paralelo}} = \frac{R_{ct}}{R_{ct}i\omega C_{dl} + 1}$$

Una estrategia para separar los términos real e imaginario, consiste en dejar los términos imaginarios en el numerador, para lo cual se puede multiplicar el numerador y el denominador por el recíproco imaginario de este último:

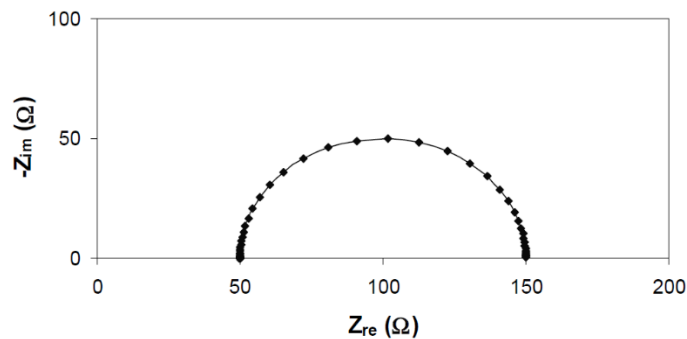
$$\text{Ecuación 2-18 } Z_{\text{paralelo}} = \frac{R_{ct}^2 i\omega C_{dl} - R_{ct}}{-R_{ct}^2 \omega^2 C_{dl}^2 - 1} = \frac{R_{ct}}{R_{ct}^2 \omega^2 C_{dl}^2 + 1} - \frac{R_{ct}^2 i\omega C_{dl}}{R_{ct}^2 \omega^2 C_{dl}^2 + 1}$$

Ahora se puede considerar la resistencia al paso de corriente a través del electrolito para encontrar la expresión de la impedancia total en función de la frecuencia (37) (38):

$$\text{Ecuación 2-19 } Z_{\text{Total}} = R_{el} + \frac{R_{ct}}{R_{ct}^2 \omega^2 C_{dl}^2 + 1} - i \frac{R_{ct}^2 \omega C_{dl}}{R_{ct}^2 \omega^2 C_{dl}^2 + 1}$$

Se puede observar que los primeros dos términos son reales, mientras el tercer término es imaginario. En consecuencia, es posible obtener un valor de impedancia real (normalmente representada como Z') y un valor de impedancia imaginaria (normalmente representado como Z'') para cada valor de frecuencia ω . La representación gráfica de la impedancia imaginaria versus la impedancia real se conoce como espectro de impedancia o curva de Nyquist. En la Figura 2-16 se puede apreciar la curva de Nyquist obtenida para el circuito equivalente de la celda de Randles (38).

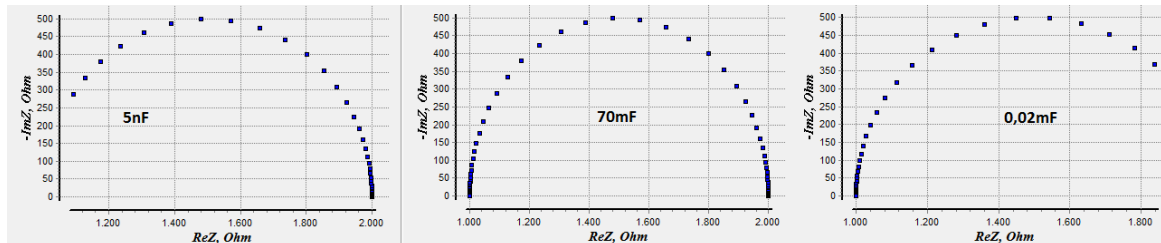
Figura 2-16 Curva de Nyquist de una celda tipo Randles



La curva de Nyquist tiene la forma de un semi-círculo que intercepta dos veces al eje de la impedancia real; a frecuencias altas en R_{el} que en el ejemplo tiene un valor de 5 Ohm y a frecuencias bajas en $R_{el} + R_{ct}$ donde R_{ct} en el ejemplo tiene un valor de 100 Ohm. Inspeccionando la figura del circuito equivalente, se puede inferir el hecho de que la R_{ct} solo se observa a bajas frecuencias, puesto que a altas frecuencias, C_{dl} está descargado y la corriente pasa exclusivamente a través del capacitor. Sin embargo, a frecuencias lo suficientemente bajas el capacitor se carga, la corriente deja de fluir por allí y pasa exclusivamente por la resistencia R_{ct} (37) (Ver Figura 2-15).

A diferencia de las resistencias, el valor de la capacitancia del capacitor no puede ser inferido directamente de la forma de la curva de Nyquist. No obstante, Si la capacitancia es muy pequeña, se requiere altas frecuencias para observar la curva completa, por el contrario si la capacitancia es muy grande, la curva completa se puede observar si el barrido alcanza frecuencias lo suficientemente bajas (Ver Figura 2-17). Esto se debe a que los capacitores de más capacitancia, es decir aquellos que pueden almacenar más carga, necesitan de un periodo de perturbación de potencial ac lo suficientemente largo para cargarlo (37).

Figura 2-17 Curvas Nyquist, en función de la magnitud de la capacitancia, tomados en un mismo rango de frecuencias



Como los valores de capacitancia no pueden ser extraídos por simple inspección de las curvas, se requiere hacer uso de una herramienta matemática que permite realizar un ajuste de parámetros a partir de un modelo matemático como el de la Ecuación 2-19 que corresponde a la celda de Randles. En este trabajo se usó el programa “EIS Spectrum Analyser” que permite diseñar circuitos equivalentes y posteriores simulaciones o ajuste de parámetros a partir de curvas experimentales. El programa cuenta con 4 tipos de algoritmos, NM Simp, Powell, LevMarq, Newton, con 3 tipos de aproximaciones; compensación, paramétricas o de amplitud. Normalmente se utilizan NM Simp, Powell y Newton para realizar un primer ajuste y por último se puede utilizar LevMarq que minimiza la desviación del ajuste. Se considera un buen ajuste cuando la desviación general del ajuste es menor al 2%. Al final del ajuste se obtienen valores concretos de capacitancias, resistencias, inductores y o elementos de fase constante (40).

Durante la adquisición de los espectros de impedancia, se requiere mantener una inyección constante de portadores de carga ya sea mediante la aplicación de un voltaje de corriente directa (dc) o usando radiación de intensidad constante durante la adquisición experimental de los espectros de impedancia. Lo anterior permite que $\hat{I}(\omega)$ se comporte linealmente con $\hat{V}(\omega)$ y por lo tanto $Z(\omega)$ es prácticamente independiente de la amplitud de la perturbación. El espectrómetro de impedancia normalmente cuenta con la posibilidad de realizar barridos de frecuencia desde mHz hasta MHz con 5-10 medidas por década. En cada medida el instrumento debe verificar que el valor de $Z(\omega)$ es estable; a frecuencias bajas, por ejemplo de 10mHz, la estabilización de la impedancia toma varios minutos. Se requiere entonces una selección cuidadosa de las condiciones bajo las cuales se requiere tomar el espectro de un sistema determinado (39).

2.3.1 Tiempos de transferencia de portadores de carga, coeficiente de difusión y movilidad.

La Ecuación 2-19 se puede reescribir como se muestra en la Ecuación 2-20:

$$\text{Ecuación 2-20 } Z_{Total} = R_{el} + \frac{R_{ct}}{1+\tau_{ct}^2\omega^2} - i \frac{R_{ct}\tau_{ct}\omega}{1+\tau_{ct}^2\omega^2}$$

Donde $\tau_{ct} = R_{ct}C_{dl}$ es el tiempo de relajación del circuito RC (38). En el caso de una reacción de electrodo descrita por el circuito Randles, τ_{ct} se puede interpretar como el tiempo de transferencia de portadores de carga a través de la interfase. Además, un tiempo de transferencia de carga puede ser descrito de acuerdo al cambio de la concentración de portadores de carga (positivos o negativos), c , en función de un cambio de la tasa de transferencia de carga a través de la interfase, r_{ct} , como se muestra en la Ecuación 2-21 (39):

$$\text{Ecuación 2-21 } \tau_{ct} = \frac{dc}{dr_{ct}}$$

La tasa de transferencia de carga es sencillamente la corriente que pasa a través de la interfase dividida sobre la carga del electrón; $r_{ct} = \frac{I}{e}$ (39). Un cambio infinitesimal de la corriente se puede escribir en función de un cambio infinitesimal de voltaje y la resistencia que relaciona los dos términos, que para este caso coincide con la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfase $R_{ct} = \frac{dV}{dI}$. Con estas dos definiciones podemos escribir el tiempo de transferencia de carga de la siguiente forma;

$$\text{Ecuación 2-22 } \tau_{ct} = eR_{ct} \frac{dc}{dV}$$

y multiplicando el cambio de concentración de portadores de carga por la carga elemental e se llega a la definición de capacitancia como un cambio de carga en la zona de carga espacial en función de un cambio en el potencial aplicado (32). Finalmente se obtiene la Ecuación 2-23:

$$\text{Ecuación 2-23 } \tau_{ct} = R_{ct}C_{dl}$$

Para películas delgadas con espesor hasta de 200nm, se puede aproximar el ancho de la zona de carga espacial al espesor de la película (L) y en estas condiciones se puede determinar el coeficiente de difusión, D , según la Ecuación 2-24 (39).

Ecuación 2-24 $D = \frac{L^2}{\tau_{ct}}$

Usando la relación de Nernst-Einstein se puede hallar la movilidad de los portadores de carga según la Ecuación 2-25 (32).

Ecuación 2-25 $\mu = \frac{eD}{kT}$

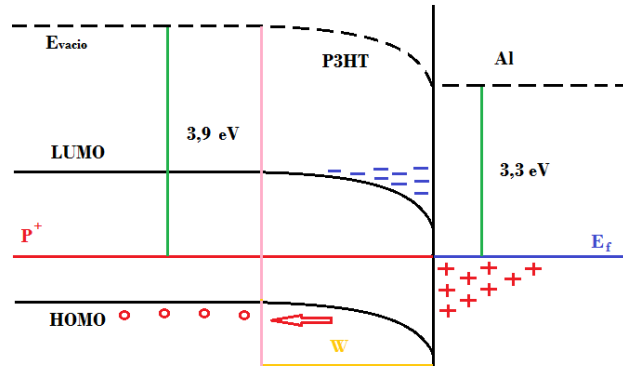
Donde e es la carga del electrón ($1,60 \times 10^{-19} \text{C}$) k es la constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{J/K}$), y T la temperatura (K).

2.4 Efectos de contactos

2.4.1 Contactos tipo Schottky.

Cuando un semiconductor dopado se coloca en contacto con un metal, ocurre una difusión de portadores de carga similar a la que ocurre cuando se ponen en contacto un material tipo p con uno tipo n (32). Esta difusión ocurre hasta que los niveles de fermi de los dos materiales se igualan, alcanzando así la condición de equilibrio $\frac{dE_f}{dx} = 0$. Esto da lugar a una zona de carga espacial (con ancho W) que induce una deflexión de las bandas del semiconductor generando una barrera de potencial (barrera Schottky) de altura V_o (32), que afecta el transporte de portadores mayoritarios a través de la interfase metal/semiconductor. Un contacto tipo barrera Schottky ocurre cuando la función trabajo del material tipo p ϕ_{sp} es mayor a la del metal. Por ejemplo para el P3HT que tiene una función trabajo de 3,9eV y el Al que tiene una función trabajo de 3,3eV o (41)), ocurre difusión de portadores mayoritarios hacia el metal hasta que se igualan los niveles de fermi, dejando atrás una zona de carga espacial, que se convierte en una barrera de potencial para el paso de *portadores mayoritarios* a través de la interfase (Ver Figura 2-18).

Figura 2-18 Diagrama de energías de una interfase donde se genera barrera Schottky



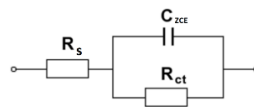
La zona de carga alrededor de la interfase actúa como un condensador cuya capacitancia es $C_{ZCE} = \frac{A\varepsilon}{W}$ donde A es el área del dispositivo, ε la constante dieléctrica del material semiconductor y W , el ancho de la zona de carga espacial. Puesto que W está relacionado con V_0 y con la concentración de impurezas aceptoras (N_A), por medio de la relación Mott-Schottky (Ecuación 2-26), es posible hallar N_A y V_0 (32).

Ecuación 2-26 $C_{ZCE}^{-2} = \frac{1(V_0 - V)}{A^2 e \varepsilon \varepsilon_0 N_A}$

Donde ε es la permitividad del material en cuestión (4,4 para el P3HT) (42) y ε_0 es la permitividad del vacío ($8,8542 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ ó Fm^{-1}).

Por otra parte, la barrera Schottky se comporta como una resistencia a la transferencia de carga R_{tc} a través de la cual hay paso de corriente una vez se carga C_{ZCE} . El transporte eléctrico a través de la barrera Schottky se puede entonces modelar como un circuito Randles, al cual es indispensable agregar una resistencia en serie R_s para tener en cuenta el transporte a través de los contactos eléctricos (Ver Figura 2-19) (38) (43).

Figura 2-19 Modelo de circuito equivalente en una barrera Schottky



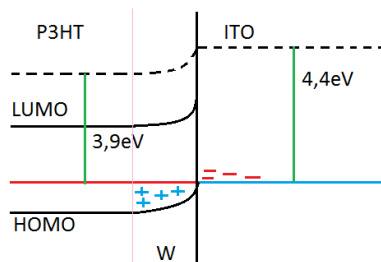
Y la ecuación que permite calcular la impedancia (real e imaginaria) en función de la frecuencia, y hacer el ajuste con los resultados experimentales, es:

Ecuación 2-27 $Z_{Total} = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \tau_{ct}^2 \omega^2} - i \frac{R_{ct} \tau_{ct} \omega}{1 + \tau_{ct}^2 \omega^2}$ Donde $\tau_{ct} = R_{ct} C_{ZCE}$

2.4.2 Contactos Óhmicos.

A diferencia de los contactos tipo Schottky, los contactos Óhmicos se forman cuando la función trabajo de un semiconductor tipo n, ϕ_{sn} , es mayor a la función trabajo del metal, ϕ_m , o cuando la función trabajo de un material tipo p (nuevamente el P3HT como ejemplo), ϕ_{sp} , es menor a la del metal (ITO o Ag, 4,4 o 4,6eV respectivamente (41)). El proceso de formación de un contacto Óhmico es similar al de una barrera tipo Schottky, pero se da una difusión de portadores mayoritarios desde el metal hacia el material semiconductor, hasta que los niveles de fermi se igualan (Ver Figura 2-20) (32). Según el modelo de transporte eléctrico en materiales orgánicos, conocido como *estados de transferencia de carga* (“charge transfer state”; CTS), en un material orgánico dopado como el P3HT, los portadores de carga mayoritarios, en este caso los huecos, al encontrarse mucho más localizados si se comparan con los huecos en materiales inorgánicos, presentan interacciones fuertes con las vibraciones de la red cristalina (polarón-fonón) lo que crea estados energéticos dentro de la brecha energética entre la banda de conducción y de valencia, conocidos como niveles P^+ (41). Según el modelo CTS, este nivel P^+ cumple la función de nivel de fermi durante la formación de ambos tipos de contactos (41).

Figura 2-20 Diagrama de energías de una interfase donde se genera contacto Óhmico



Como se observa en la Figura 2-20, en el contacto óhmico también ocurre una zona de carga espacial que puede ser modelada según la Figura 2-19. Siendo R_{ct} mucho más pequeña cuando se trata de una interfase de contacto Óhmico.

3. Sección Experimental

Como se mencionó previamente, el propósito general de este trabajo es sintetizar y evaluar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de materiales para aplicación como capa activa, capa transportadora de huecos y contactos eléctricos de celdas solares orgánicas basadas en polímeros conductores, fabricadas con estructura bulk heterojunction. Se fabricaron películas delgadas de mezcla P3HT:PCBM, usadas como capa activa, usando la técnica "Spin coating" y como capa transportadora de huecos se evaluaron películas delgadas de PEDOT:PSS y ts-CuPC depositadas también por spin coating. Además se utilizó la técnica de "pulverización catódica de radio frecuencia" (Sputtering fr) para fabricar películas delgadas de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) usado como ánodo del dispositivo y también películas delgadas de aluminio (Al) y plata (Ag) usados como cátodo.

Las películas de P3HT: PCBM se depositaron a partir de soluciones precursoras que contienen poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT) y ester metílico del ácido (6,6)-fenil-C₇₁-butírico (PCBM) en proporción 1:1, disueltos en diferentes solventes. En el presente trabajo se empleó Clorobenceno que es un solvente tradicionalmente empleado para este propósito y nuevos solventes como O-xileno y Mesitileno. Para la deposición de estas muestras se usó un equipo Spin Coater Modelo WS-400BZ-GNPP/LITE.

Las películas delgadas usadas como capa transportadora de huecos se depositaron por spin coating a partir de una suspensión acuosa de la mezcla polietilendioxitiofeno:ácido poliestirensulfónico (PEDOT:PSS).

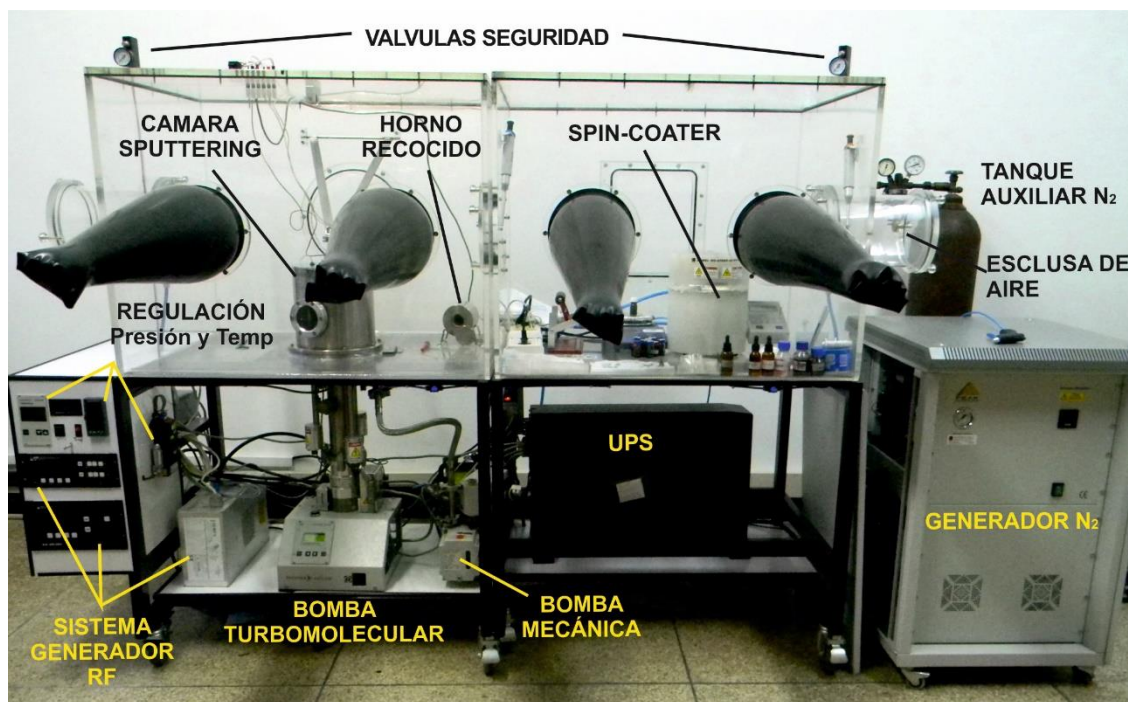
Mediante un estudio de los principales parámetros de deposición (temperatura de la solución, concentración de la solución, velocidad de rotación, aceleración de rotación y tiempo de deposición) se encontró una rutina de deposición que permitió depositar estos materiales con buena adherencia y homogeneidad y espesores adecuados en términos de continuidad de la película (50 nm para la capa activa y 47 nm para la capa

transportadora de huecos). La capa activa y la capa transportadora de huecos fueron depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO sometido previamente a una limpieza mediante baño ultrasonico en solventes con polaridad ascendente (acetona, isopropanol, etanol y agua desionizada).

Mediante un estudio de los principales parámetros de deposición usando la técnica de sputtering rf (potencia de sputtering, presión parcial de Ar) se encontraron condiciones para depositar películas delgadas de ITO altamente transparentes (>80%) y conductoras ($\rho \sim 7 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$) así como también de Ag y Al con resistividades del orden de $10^{-5} \Omega\text{cm}$ para Ag y $8 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$ para el Al.

En la Figura 3-1 se muestra una fotografía del sistema de cámaras de atmósfera inerte, instalado en el laboratorio para la síntesis de los materiales investigados para posterior uso en la fabricación de Celdas Solares Orgánicas. Dicho sistema incluye una primera cámara en la cual se encuentra el sistema de deposición de películas mediante sputtering RF, un horno controlado externamente para realizar fácilmente recocido de muestras en atmosfera de Nitrógeno, igualmente esta cámara se conecta con el exterior y con la segunda cámara mediante puertas herméticas para evitar el ingreso de aire al sistema de cámaras. En la segunda cámara, se encuentra un equipo de spin coating para deposición de películas a partir de soluciones o suspensiones que se preparan externamente, en esta cámara también se encuentra disponibilidad eléctrica para conectar planchas de agitación, equipos pequeños para medidas eléctricas u otros, igualmente hay disponibilidad de conductos para entrada y salida de fluidos. Ambas cámaras, se encuentran conectadas a un sistema de alimentación de Nitrógeno que proviene de un generador que de manera continua proporciona el gas con la presión y flujo deseado.

Figura 3-1 Fotografía del sistema de cámaras anaerobias usadas por nuestro grupo para la síntesis de películas delgadas usadas en la fabricación de Celdas Solares Orgánicas



La evaluación de las propiedades ópticas de películas delgadas de PEDOT:PSS, ts-CuPC, P3HT y P3HT:PCBM se hizo mediante medidas de absorbancia y transmitancia espectral, realizadas con espectrofotómetro Varian–Cary 5000. En particular se estudió el efecto de tipo de disolvente.

Las propiedades estructurales de películas delgadas de P3HT y P3HT:PCBM fueron evaluadas a través de medidas de difracción de rayos X y/o espectroscopia Raman realizadas usando un difractómetro Shimadzu-600 y un equipo Raman Horiba Jobin Yvon micro-Raman Spectrometer en configuración reversa con un láser DPSS de 473 nm, potencia de 20 mW enfocado con un objetivo de 50X. El espesor de las películas fue determinado usando un perfilómetro Veeco Dektak 150 surface profiler.

La evaluación de las propiedades eléctricas tanto de películas delgadas de PEDOT:PSS, ts-CuPC, P3HT y P3HT:PCBM como de las interfaces : s-CuPC/P3HT, s-CuPC/PCBM, s-CuPC/P3HT:PCBM, PEDOT:PSS/P3HT, PEDOT:PSSPCBM, PEDOT:PSS/P3HT:PCBM fueron realizadas mediante espectroscopia de impedancia. La **Figura 3-2** muestra un esquema del montaje experimental utilizado para realizar las medidas de espectroscopia

de impedancia. Estas fueron realizadas usando un Potenciostato IVIUM compactstat multiwe32.

La Tabla 3-1 muestra las estructuras de los dispositivos fabricados para realizar el estudio de las propiedades de transporte eléctrico mencionadas.

Figura 3-2 Esquema del montaje experimental utilizado para realizar las medidas de espectroscopia de impedancia

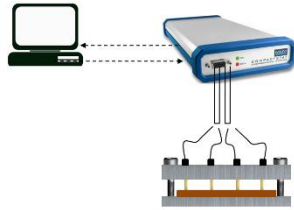


Tabla 3-1 Estructuras de los dispositivos fabricados para realizar el estudio de propiedades eléctricas usando espectroscopia de impedancia.

A	Al P3HT ITO Vidrio	B	Ag P3HT ITO Vidrio	C	Al PCBM ITO Vidrio	D	Al P3HT:PCBM ITO Vidrio
E	Al P3HT ts-CuPC ITO Vidrio	F	Al PCBM ts-CuPC ITO Vidrio	G	Al P3HT:PCBM ts-CuPC ITO Vidrio	H	Al P3HT PEDOT:PSS ITO Vidrio
I	Al PCBM PEDOT:PSS ITO Vidrio	J	Al P3HT:PCBM PEDOT:PSS ITO Vidrio				

En este trabajo también se hizo un estudio del efecto del tipo de solvente usado para la preparación de la solución precursora (Clorobenceno, xileno y mesitileno) y de la velocidad de remoción del solvente inducida por un proceso convectivo controlado mediante variación de la presión parcial (en atmósfera de nitrógeno) del sistema de spin coating durante la deposición de la muestra, sobre las propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de P3HT y P3HT:PCBM.

Vale la pena mencionar que en este trabajo se hizo un especial énfasis en el estudio del efecto del tipo de capa transportadora de huecos en las propiedades de transporte eléctrico de las interfases : ts-CuPC/P3HT, ts-CuPC/PCBM, ts-CuPC/P3HT:PCBM, PEDOT:PSS/P3HT, PEDOT:PSS/PCBM, PEDOT:PSS/P3HT:PCBM a través de medidas de espectroscopía de impedancia. También se realizó un estudio del efecto de la exposición de películas de P3HT a condiciones de aire e iluminación del laboratorio, en la movilidad de portadores de carga.

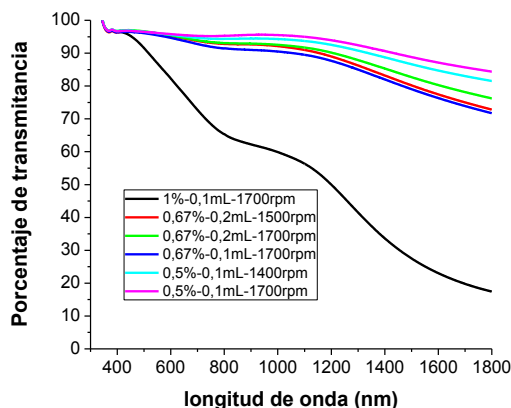
4. Resultados y discusión

4.1 Deposición de películas de PEDOT:PSS y s-CuPC.

En una tesis de magister realizada previamente por otro miembro de nuestro Grupo (Tesis de Maestría, Camilo Andrés Otalora Bastidas, 2014) se hizo un estudio de parámetros para optimizar las propiedades de películas delgadas de P3HT y P3HT:PCBM. Por consiguiente, en este trabajo se usaron estas condiciones para preparar estos compuestos que son usados para realizar los estudios de transporte eléctrico relacionados en la Tabla 3-1 y sólo se hizo un estudio de parámetros para la deposición de películas de PEDOT:PSS y ts-CuPC. La variación del espesor de las películas de PEDOT:PSS en dependencia de la velocidad de giro del sistema de spin coating fue también realizada. Un estudio similar para las películas de ts-CuPC no se pudo hacer debido a que los espesores de estas son muy pequeños y no pudieron ser determinados mediante la técnica de perfilometría.

En la Figura 4-1 se muestran los espectros de transmitancia de películas de PEDOT:PSS preparadas bajo diferentes parámetros de deposición (porcentaje p/v de PEDOT:PSS en agua, volumen de solución adicionado y velocidad final de giro) de películas mediante recubrimiento por giro ("Spin Coating"). Los espectros presentan básicamente dos señales de absorción, un hombro entre 600 y 1000 nm que corresponde absorciones bipolarónicas y por encima de 1000 nm se observan transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (34).

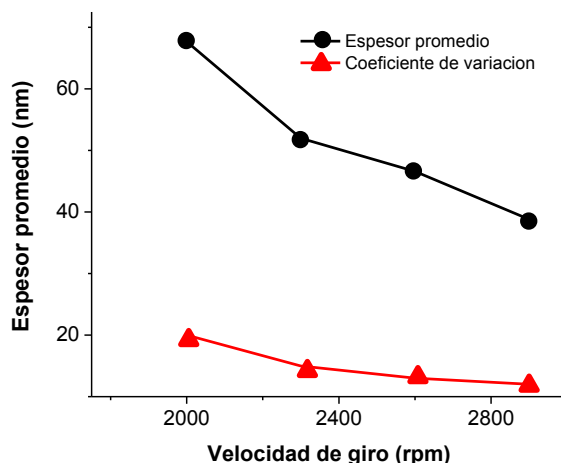
Figura 4-1 Porcentaje Transmitancia de películas de PEDOT:PSS vs. Longitud de onda en función de parámetros de deposición por "spin coating".



Se observa que exceptuando la muestra depositada a partir de una suspensión precursora al 1%, los parámetros utilizados permitieron obtener películas transmitancias superiores al 90%, entre 400 y 700nm, y superiores a 80% entre 400 nm y 1800 nm. La capa transportadora de huecos debe presentar una alta transmitancia, puesto que esta debe permitir que la radiación incidente llegue hasta la capa activa donde se absorbe dando lugar a la generación de excitones. Considerando que la transmitancia disminuye con el espesor de la película se puede observar que a mayor volumen de suspensión y/o mayor velocidad final de giro, menor es el espesor de la película. Además el espesor aumenta con la concentración de la suspensión.

La Figura 4-2 muestra una curva típica de variación del espesor promedio de las películas de PEDOT:PSS en dependencia de la velocidad de giro del sistema de deposición, donde se observa que a medida que aumenta la velocidad de giro disminuye el espesor y la película se hace más homogénea.

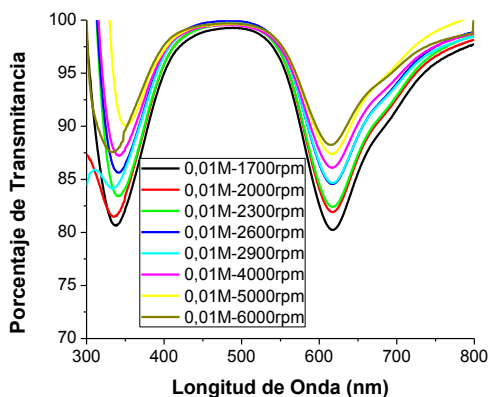
Figura 4-2 Espesor de película de PEDOT:PSS y coeficiente de variación en función de la velocidad de giro



Con base en los resultados de la Figura 4-2 y estudios de otros autores donde se reporta que el espesor ideal de la capa de PEDOT:PSS es alrededor de 50nm (44), se encontró que los parámetros óptimos para depositar la capa de PEDOT:PSS con este espesor son: volumen de suspensión precursora de 0,1mL, (porcentaje p/v de PEDOT:PSS en agua, de 0,67%) y velocidad de giro final de 2600rpm. Este tipo de muestras son bastante homogéneas y presentan transmitancias superiores al 90%

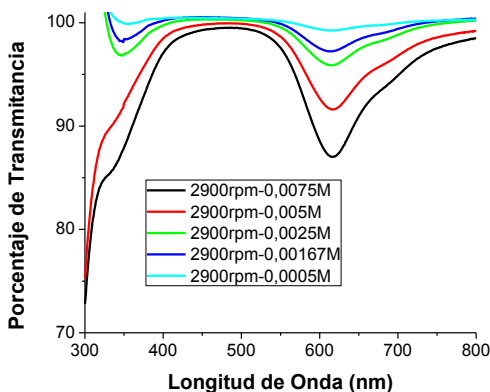
La influencia de la velocidad de giro (en rpm) sobre la transmitancia de películas delgadas de ts-CuPc depositadas usando una solución precursora con concentración de 0.01M se muestra en la Figura 4-3 Se observa que a medida que aumenta la velocidad final de giro aumenta la transmitancia, indicando que disminuye el espesor de la película. A pesar de que los espesores de estas muestras son muy pequeños (<20 nm) y no pudieron ser medidos con perfilometría, las películas de ftalocianina presentan una fuerte absorción alrededor de 600 nm, que no es conveniente ya que la banda de absorción del P3HT y del P3HT:PCBM ocurre en el mismo rango espectral y como se mencionó anteriormente lo adecuado es que no haya absorción en la capa transportadora de huecos (18) (28).

Figura 4-3 Porcentaje de transmitancia de s-CuPC Vs Longitud de onda, en función de la velocidad de giro de "spin coater"



Posteriormente se realizó un estudio del efecto de la concentración de la solución precursora manteniendo la velocidad final de giro en 2900 rpm. Como se aprecia en la Figura 4-4 la transmitancia aumenta a medida que disminuye la concentración de la disolución precursora, y por lo tanto, se puede inferir que el espesor también disminuye.

Figura 4-4 Porcentaje de transmitancia de s-CuPC Vs Longitud de onda, en función de la concentración de solución precursora



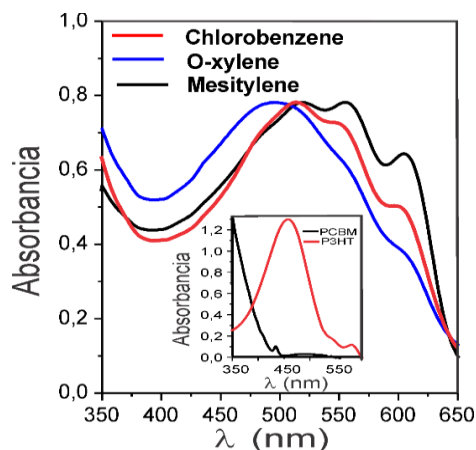
Con base en el anterior estudio, se concluye que películas de ts-CuPC con transmitancias superiores al 90% pueden ser obtenidas usando una solución precursora con concentraciones menores que 0,005 M y velocidad de giro de 2900 rpm. Finalmente se seleccionó 0,005 M de concentración puesto que las capas depositadas con concentraciones inferiores son muy delgadas y podrían dar lugar a corto circuito.

4.2 Efecto del disolvente utilizado, en las propiedades ópticas y estructurales de la capa activa P3HT:PCBM.

4.2.1 Propiedades ópticas.

En la Figura 4-5 muestra curvas de absorbancia espectral de películas delgadas de P3HT:PCBM (1:1) preparadas sobre ITO usando xileno, mesitileno y clorobenceno como solventes. Estos espectros están compuestos de una banda de absorción en el UV (300 - 400nm) asociado a transición de electrones en el PCBM y una banda de absorción en el visible asociado a transiciones en el P3HT. La absorción en el visible presenta tres picos alrededor de 490, 512 y 560 nm debido a transiciones intercadena π - π^* (HOMO-LUMO); un cuarto pico alrededor de 600 nm es propio de transiciones entre estados energéticos relacionados con interacciones intercadena (45) (46) (47). Como la intensidad de la señal a 600nm da una idea de la fuerza de interacciones intercadena se puede proponer una relación entre la señal y el ordenamiento molecular del polímero, que favorecería este tipo de interacciones (28) (48). Incluso, los excitones que alcanzan estados intercadena, podrían llegar a disociarse gracias a su naturaleza energética (24), y en consecuencia, las propiedades fotoeléctricas podrían verse considerablemente mejoradas si se aumenta la densidad de dichos estados, puesto que los portadores no solo se generarían en las interfases donador-aceptor.

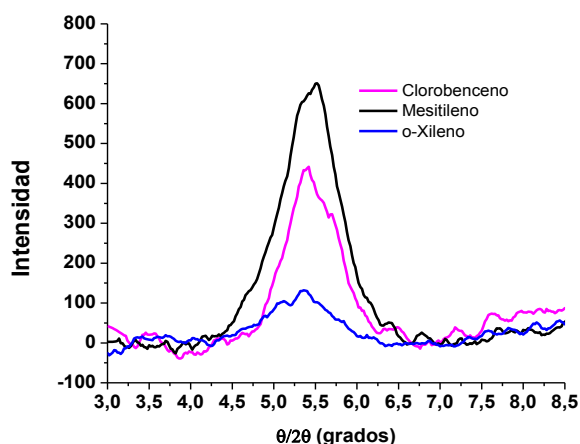
Figura 4-5 Espectros de absorbancia de películas de P3HT:PCBM depositadas sobre ITO a partir de soluciones precursoras preparadas con distintos solventes. En el recuadro se muestra la absorbancia de PCBM y P3HT en clorobenceno.



4.2.2 Difracción de rayos X

El efecto del solvente sobre las propiedades cristalográficas de P3HT depositado sobre ITO, fue estudiado mediante medidas de difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Los difractogramas de películas de P3HT presentan tres picos en $2\theta=5,45$ (Ver Figura 4-6). Este pico corresponde a la reflexión entre planos asociados con el apilamiento de P3HT y su intensidad se relaciona con el orden cristalográfico del polímero (49).

Figura 4-6 Difractogramas de películas de mezcla P3HT:PCBM depositadas sobre ITO a partir de soluciones con clorobenceno, o-xileno y mesitileno como solventes.



En la Tabla 4-1 se listan los valores correspondientes de ancho total de altura media (Full Width at Half Maximum, FWHM) y las intensidades de difracción.

Tabla 4-1 Valores de ancho de altura media e intensidad de señales de difracción, correspondientes a las muestras cuyos difractogramas se muestran en la Figura 4-6

SOLVENTE	2θ	FWHM	INTENSIDAD
CLOROBENCENO	5,43	0,446	441,5
O-XILENO	5,31	0,354	131,9
MESITILENO	5,48	0,760	651,2

Los resultados muestran que las intensidades y el ancho de pico en $2\theta=5.45^\circ$ difieren en cada una de las muestras, siendo aquellas que emplean mesitileno, las de mayor intensidad, lo cual se atribuye al hecho de que estas muestras tienen un mayor grado de

cristalinidad. Además, las muestras preparadas usando mesitileno presentan un ancho de pico mayor que los de las otras muestras, lo que indica de acuerdo con la ecuación de Scherrer Ecuación 4-1 que los dominios cristalinos de P3HT (cristalitas) en las muestras con mesitileno son más pequeños, lo cual resulta conveniente para favorecer la disociación efectiva de portadores puesto que cristalitas más pequeñas indica mayor número de interfaces donde puede ocurrir la disociación (49).

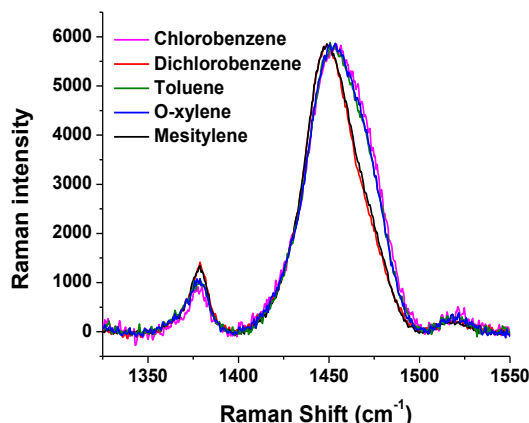
$$\text{Ecuación 4-1 } \tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde K es el factor de forma, β es el ancho de pico medio, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo de difracción.

Las medidas de difracción de rayos X son comúnmente utilizadas para estudiar las propiedades estructurales de materiales, sin embargo en materiales poliméricos como los derivados de politiofeno, no siempre se puede hacer uso de esta técnica, de manera que es importante emplear otras técnicas que puedan brindar información del ordenamiento molecular de estos materiales. Anteriores estudios han mostrado que mediante medidas de espectroscopia Raman en condiciones resonantes, se puede estudiar el ordenamiento de las cadenas de P3HT (50).

La Figura 4-7 muestra los espectros Raman a temperatura ambiente de películas de P3HT preparadas usando diferentes solventes. En estos espectros se pueden observar dos señales de relevancia para el análisis estructural. La primera señal, en 1380 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-C en los anillos de P3HT; mientras que el Segundo pico alrededor de 1445 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico de los enlaces C=C de los anillos en el P3HT. Estos resultados muestran que los diferentes solventes usados en la preparación de las películas de P3HT afectan el ancho de la señal en 1445 cm^{-1} , su desplazamiento y el cociente de intensidades de las señales C-C y C=C (50).

Figura 4-7 Espectros Raman de películas delgadas de P3HT depositadas sobre ITO utilizando distintos solventes.



La Tabla 4-2 lista los valores de FWHM, el cociente de intensidades señalado y el desplazamiento de la señal C=C, correspondientes a los espectros Raman de la Figura 4-7

Tabla 4-2 Valores de “FWHM” y relación de intensidades de señales C-C/C=C y número de onda de la señal de estiramiento C=C según la Figura 4-7.

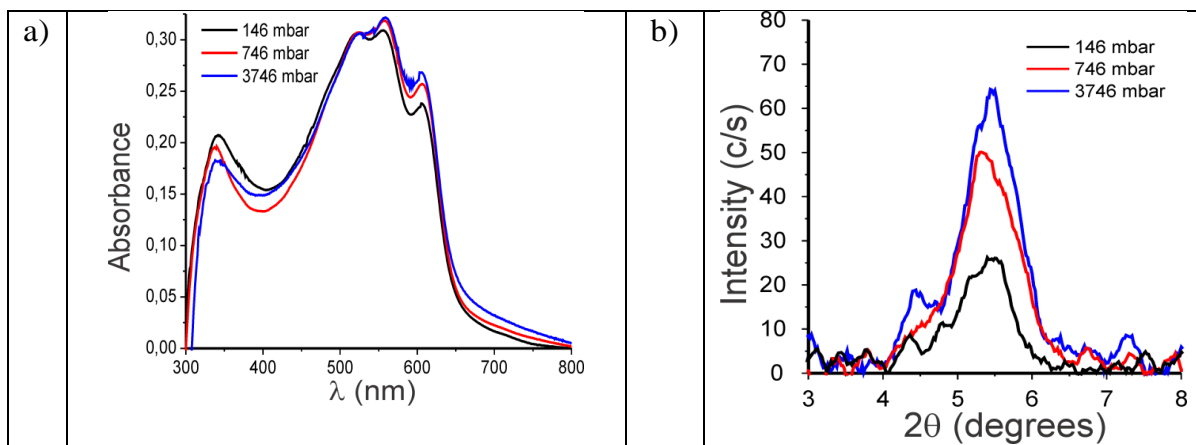
Solvente	$\bar{\nu}$ de señal	FWHM señal	$(I_{C-C}/I_{C=C})$
	C=C (cm^{-1})	C=C (cm^{-1})	
Clorobenceno	1454,1	41,9	0,1803
o-xileno	1453,5	41,0	0,1882
Mesitileno	1448,0	34,3	0,2385

Considerando que los desplazamientos de la señal del estiramiento C=C a menores números de onda, así como el incremento de la razón de intensidades C-C/C=C se ha encontrado en muestras con mayor orden molecular (50) y que el incremento en el valor de FWHM significa mayor dispersión generada por la presencia de dominios cristalinos y no cristalinos, se puede inferir que las muestras preparadas usando mesitileno como disolvente, presentan mayor cristalinidad que aquellas preparadas empleando o-xileno y clorobenceno, lo cual a su vez se concuerda con los resultados de difracción de rayos X y espectrofotometría UV-vis.

4.3 Efecto de la tasa de evaporación del disolvente:

Se realizó un estudio de la influencia de la velocidad de remoción del solvente inducida por un proceso convectivo controlado mediante variación de la presión parcial (en atmósfera de nitrógeno) del sistema de spin coating durante la deposición de la muestra, sobre las propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de P3HT y P3HT:PCBM. El estudio se realizó variando la presión del sistema (spin-coating) sin cambiar la naturaleza del disolvente (clorobenceno) con el fin de evitar la interferencia de las interacciones soluto-disolvente en las propiedades de los materiales. La Figura 4-8 a) muestra espectros de absorbancia de tres películas de P3HT:PCBM preparadas bajo tres condiciones de presión diferentes (146, 746 y 3746 mbar). Este experimento permite confirmar la importancia del control sobre la tasa de remoción del solvente para obtener mejores propiedades ópticas (51). La señal a 600nm, cuya existencia se atribuye a interacciones intercadena que generan estados energéticos entre los niveles HOMO y LUMO, permite inferir que las cadenas poliméricas en las películas fabricadas empleando mesitileno presentan mayor ordenamiento (45) (46) (47).

Figura 4-8 a) Espectros de absorción y b) difractogramas de rayos X de películas de P3HT:PCBM preparadas a diferentes presiones de secado.



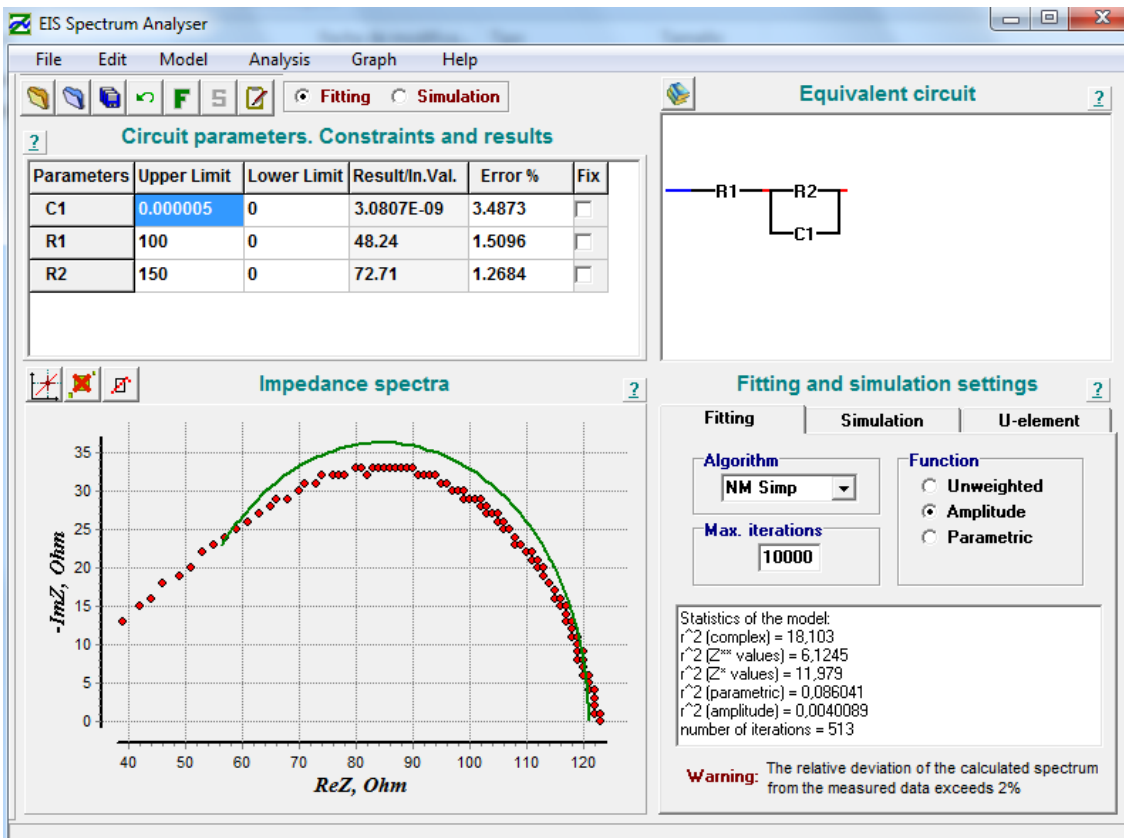
El difractograma mostrado en la Figura 4-8 b) apoya la teoría de que el ordenamiento molecular se ve favorecido cuando la tasa de evaporación es reducida, en este caso mediante control de presión y su comportamiento la intensidad de la señal a 600 nm (relacionada con el ordenamiento molecular) en función de la presión de secado.

4.4 Caracterización eléctrica mediante espectroscopia de impedancia

4.4.1 Circuito equivalente y simulación de espectros de impedancia de materiales orgánicos

Inicialmente se va a estudiar propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de P3HT a través de medidas del espectro de impedancia usando la estructura ITO/P3HT/Ag y análisis de los espectros mediante simulación teórica de estos con ayuda del software EIS spectrum analyser y usando un circuito equivalente que corresponde a la celda Randles que permite explicar el fenómeno de transporte a través de la interfase semiconductor/metal. En la Figura 4-9 se puede observar el espectro de impedancia experimental del dispositivo ITO/P3HT/Ag, y un primer intento de ajuste al espectro simulado con el circuito equivalente mostrado en el recuadro de la Figura 4-9.

Figura 4-9 Espectro de impedancia experimental de un dispositivo tipo ITO/P3HT/Ag y curva de ajuste con base en el circuito equivalente tipo Randles



Por simple inspección se puede observar que el ajuste de los datos experimentales al modelo planteado es muy pobre. Esto se debe a varias razones; primero, un capacitor ideal no tiene en cuenta efectos importantes en los dispositivos orgánicos como concentraciones inhomogéneas de portadores de carga, trampas interfaciales, defectos, procesos de difusión y reacomodamientos estructurales (24). Por consiguiente si se sustituye el capacitor por un CPE, el ajuste de datos al nuevo modelo es significativamente mejor como se puede observar en la Figura 4-10. Sin embargo la desviación de los datos experimentales respecto a los datos simulados sigue siendo superior al 2%. Para mejorar el ajuste es conveniente tomar en cuenta la presencia de interferencias por inducción de carga, causantes de los valores de impedancia imaginaria negativa que se observan en la parte inferior izquierda de la gráfica y que han sido observados por otros autores (39). Como puede observarse en la Ecuación 2-14, la inductancia es un fenómeno cuya contribución neta es imaginaria, en consecuencia, los inductores no solo son causantes de valores negativos de impedancia imaginaria (38) (39) sino que modifican el rango de frecuencias al que aparece la curva de Nyquist (38). Por esta razón, en la Figura 4-10 se observa que la curva de ajuste se encuentra “adelantada” hacia la derecha respecto a los valores experimentales. La inserción de un inductor en serie al modelo de circuito equivalente, mejora considerablemente el ajuste y permite obtener una desviación de ajuste global menor al 2%, como se observa en la Figura 4-11.

Figura 4-10 Curva de ajuste de los datos experimentales al modelo Randles modificado con elemento de fase constante (CPE)

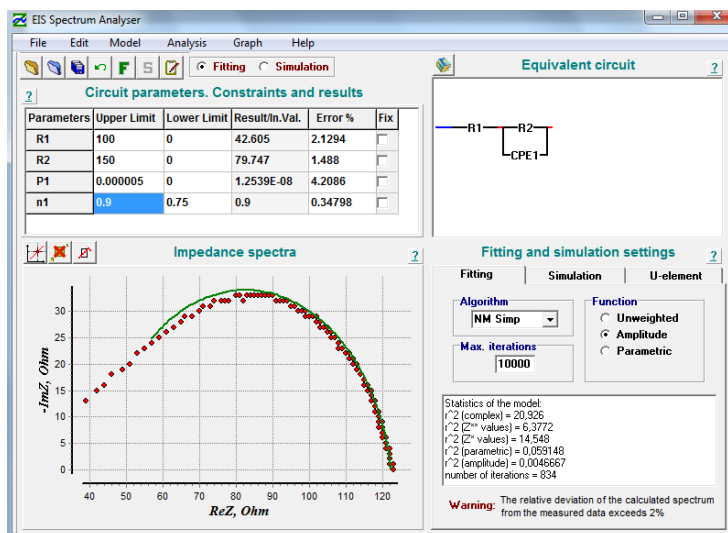
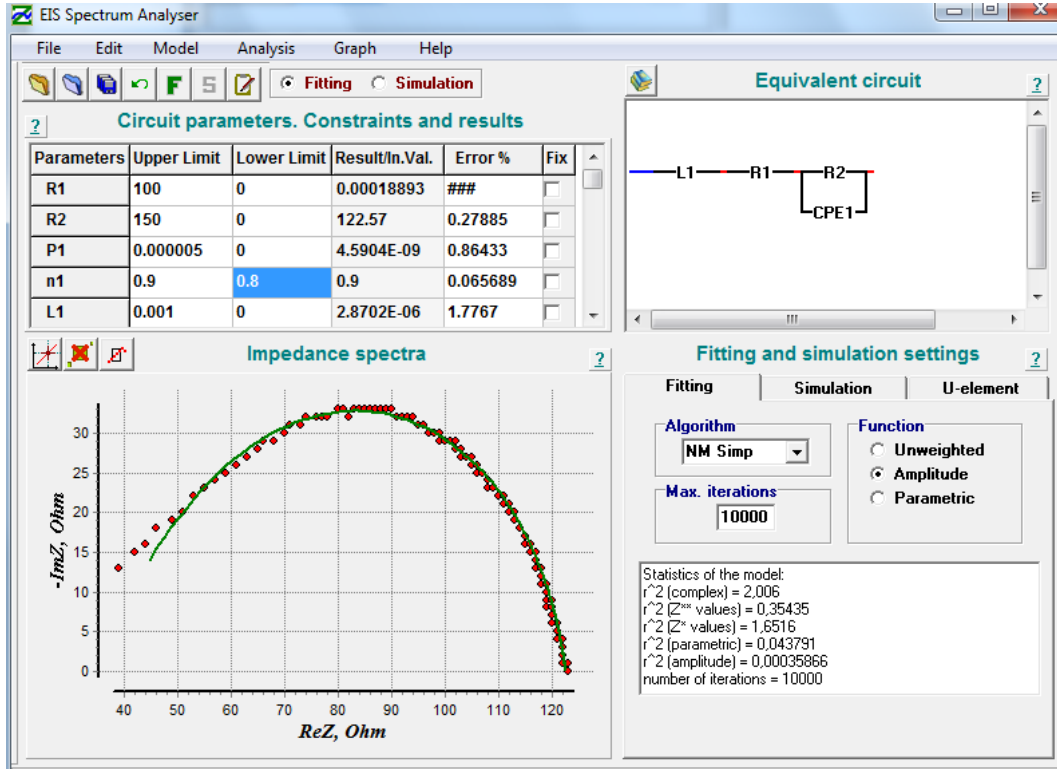
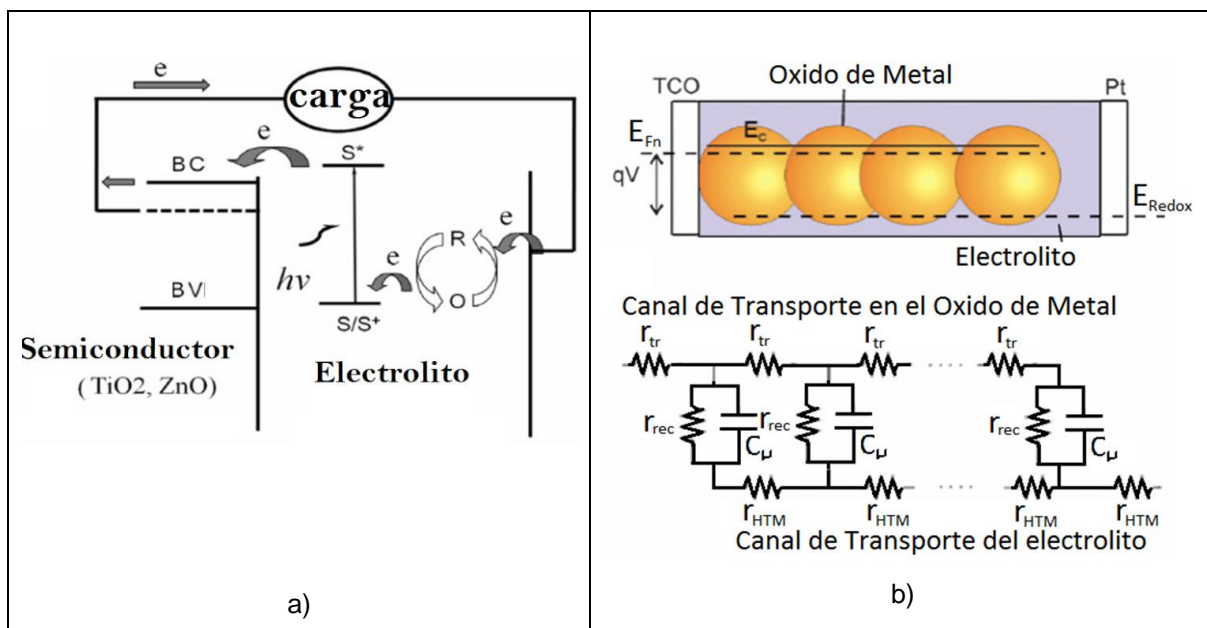


Figura 4-11 Curva de ajuste de datos al modelo de circuito equivalente Randles modificado con un CPE y un inductor en serie



Hasta el momento se ha considerado un dispositivo sencillo tipo metal-semiconductor-metal. Sin embargo la situación es diferente cuando se sustituye el P3HT por el sistema P3HT/PCBM donde el material aceptor P3HT se mezcla con el material donador PCBM formando heterojunturas del orden de nanómetros en el volumen del material dando lugar a la formación de un dispositivo tipo bulk heterojunction (BHJ). Algunos modelos de circuito equivalente se han usado con base en modelos usados para estudiar el transporte eléctrico de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (35); en la Figura 4-12 se muestra, de forma general, el funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante y el respectivo modelo de circuito equivalente:

Figura 4-12 Esquema a) del diagrama de energías, b) de la estructura y del circuito equivalente de una celda solar sensibilizada con colorante.



En las celdas solares sensibilizadas con colorantes un agente sensibilizante (S), normalmente una ftalocianina de algún metal, pasa a un estado excitado mediante la absorción de radiación electromagnética ($h\nu$) con energía igual o superior a la diferencia energética entre el LUMO y el HOMO. El LUMO del colorante debe ser superior energéticamente a la banda de conducción (BC) de un óxido de metal (normalmente dióxido de titanio u óxido de zinc utilizados como canal transportador de electrones), para que ocurra una transferencia electrónica espontánea. El electrón transferido se difunde hacia el cátodo, y la especie oxidada del colorante resultado de la transferencia electrónica, es regenerada mediante la oxidación de la especie reducida de un par redox en el que la energía asociada al potencial redox, debe ser superior al HOMO del colorante. Por último, se regenera la especie del par redox mediante su reducción en el ánodo y se cierra el circuito (Ver Figura 4-12 a)) (52).

Un modelo de circuito equivalente usado es el modelo de “línea de transmisión” y consiste en una serie de resistencias a la transferencia de carga (R_{tr}) a través de las interfaces entre nanopartículas del óxido de metal, donde cada nanopartícula presenta a su vez una interfase con el electrolito, donde puede ocurrir una transferencia electrónica,

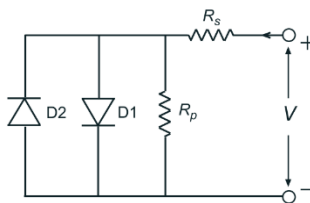
que culmina en una recombinación con las especies oxidadas presentes en el electrolito. La resistencia a la transferencia de carga en las interfaces Oxido de Metal-Electrolito se describe como una resistencia a la recombinación interfacial (R_{rec}). Los procesos de recombinación interfacial están asociados a una corriente de recombinación, y cobran importancia una vez que el capacitor dispuesto en paralelo (C_{μ}), se carga por completo. El capacitor C_{μ} representa la acumulación de electrones fotogenerados en el óxido metálico, cerca de la interface con el electrolito. Además se debe considerar la resistencia a la transferencia de las especies oxidadas (R_{HTM}) hacia el electrodo para su respectiva regeneración (35).

Para el dispositivo tipo BHJ se puede aplicar el modelo de línea de transmisión si se considera el transporte a través de los canales transportadores de electrones y huecos, PCBM y P3HT respectivamente, y la resistencia a la recombinación interfacial en paralelo con un capacitor asociado a la acumulación de carga, cerca de la interface aceptor - donador como consecuencia del fotodopaje (24) (53). Sin embargo, el modelo matemático que permite predecir el comportamiento de la impedancia en función de la frecuencia que se muestra en la ecuación Ecuación 4-2, es complejo y no puede ser aplicado en todos los programas de análisis de impedancia de libre acceso.

$$\text{Ecuación 4-2 } Z(\omega) = \left(\frac{R_{tr}R_{rec}}{1+i\omega/\omega_{rec}} \right)^{1/2} \coth \left[(R_{tr}/R_{rec})^{1/2} (1 + i\omega/\omega_{rec})^{1/2} \right] \quad (24)$$

Recientemente, fue publicado un estudio en el que se plantea un modelo de circuito equivalente (Ver Figura 4-13) que predice con exactitud el comportamiento de los dispositivos orgánicos tipo BHJ (54).

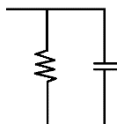
Figura 4-13 Modelo de circuito equivalente que permite predecir el comportamiento eléctrico de un orgánico tipo BHJ.



R_s y R_p son las denominadas resistencias en serie y paralelo, que permiten tener en cuenta el transporte a través de los contactos externos y corto circuitos en los

dispositivos fotovoltaicos. Por otra parte, en los dispositivos orgánicos tipo BHJ, la capa activa es una mezcla de materiales aceptor-donor, a lo largo de todo su espesor (26). Como el transporte de los electrones se da principalmente en el material aceptor y el transporte de huecos en el material donador, y estos se encuentran en íntimo contacto, la capa activa se puede modelar como un solo semiconductor virtual cuyos HOMO y LUMO son iguales a el HOMO del material donador y el LUMO del material aceptor, respectivamente (54). El elemento $D1$ de la Figura 4-13 hace referencia un diodo tipo metal-aislante-metal (MIM) cuyo circuito equivalente es el que se muestra en la Figura 4-14 (55):

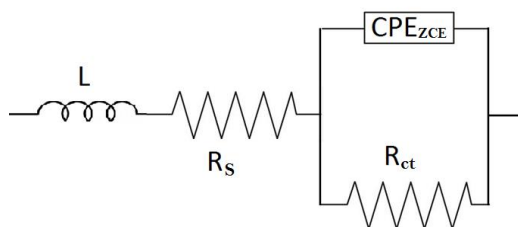
Figura 4-14 Circuito equivalente de un diodo tipo MIM



En condiciones de polarización inversa considerable ($V < -0,5V$), la contribución del transporte por difusión de portadores se vuelve despreciable y la corriente es limitada por el arrastre a través de la zona de carga espacial (54). Este comportamiento se tiene en cuenta como un segundo diodo $D2$ dentro del modelo de circuito equivalente (Ver Figura 4-13) (54). No obstante, bajo estímulos de voltaje dc superior a $-0,5V$, este segundo diodo se puede omitir (54).

Por último, debido a que R_p no se puede distinguir de R_{ct} por espectroscopia de impedancia (debido a que las dos resistencias se suman en paralelo y se comportan como una sola resistencia equivalente), el modelo de circuito equivalente que describe el dispositivo ITO/P3HT:PCBM/M donde M puede ser Al o Ag, es el que se muestra en la Figura 4-15:

Figura 4-15 Circuito equivalente para un dispositivo orgánico tipo BHJ



Aunque los fenómenos de transporte son distintos, el resto de sistemas utilizados en este estudio pueden ser evaluados utilizando el mismo modelo de circuito equivalente. Así que considerando para el elemento de fase constante $n \approx 1$ y las interferencias de tipo inductivo por presencia de radiación de electromagnética, el modelo matemático que permite ajustar las curvas de Nyquist experimentales al circuito equivalente es:

$$\text{Ecuación 4-3 } Z_{Total} = R_s + \frac{R_{ct}}{1+\tau_{ct}^2\omega^2} - i \frac{R_{ct}\tau_{ct}\omega}{1+\tau_{ct}^2\omega^2} + i\omega L$$

4.4.2 Espectroscopia de Impedancia

La Figura 4-16 y Figura 4-17 muestra curvas experimentales de Nyquist obtenidas para los sistemas “ITO/P3HT/Al” y “ITO/P3HT/Ag” donde el P3HT fue depositado usando clorobenceno como solvente. Resultados similares fueron obtenidos con películas de P3HT depositadas a partir de xileno y mesitileno. Cabe resaltar que los semicírculos asociados al dispositivo “ITO/P3HT/Al” no se observan en su totalidad debido a que el ruido electrónico dificulta las medidas a bajas frecuencias. Usando el circuito equivalente de la Figura 4-15 y mediante ajuste de parámetros de la Ecuación 4-3 $Z_{Total} = R_s + \frac{R_{ct}}{1+\tau_{ct}^2\omega^2} - i \frac{R_{ct}\tau_{ct}\omega}{1+\tau_{ct}^2\omega^2} + i\omega L$ Ecuación 4-3 a las curvas experimentales (mediante el programa “EIS spectrum analyzer”), es posible hallar los valores de los elementos del circuito en función del potencial de corriente directa que se presentan en las Tabla 4-3 y Tabla 4-4.

Figura 4-16 Curvas de Nyquist de un dispositivo tipo ITO/P3HT/Al tomadas a distintos potenciales DC.

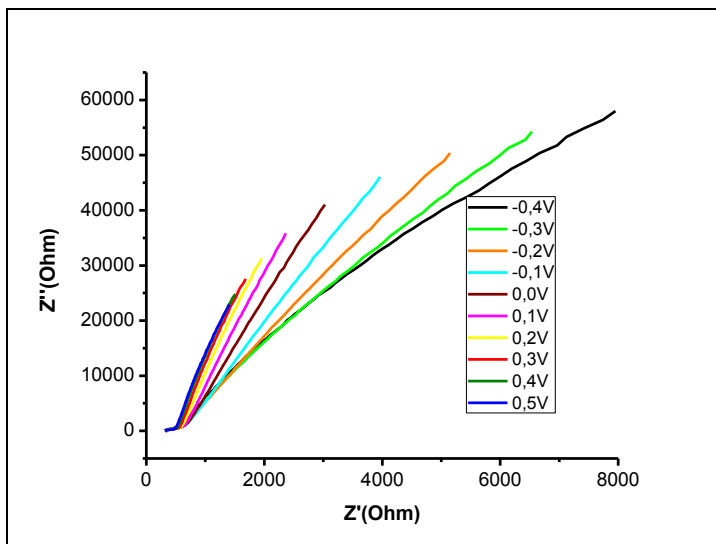
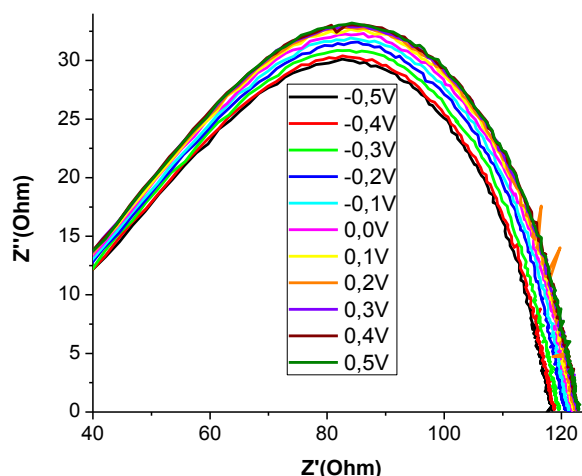


Figura 4-17 Curvas de Nyquist de un dispositivo tipo ITO/P3HT/Ag tomadas a distintos potenciales DC inmediatamente después de fabricado el dispositivo.



Inspeccionando las Figura 4-16 y Figura 4-17 y las Tabla 4-3 y Tabla 4-4 se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga a través del dispositivo ITO/P3HT/Al es mucho mayor a la que presenta el dispositivo ITO/P3HT/Ag. El aluminio expuesto al aire de la atmósfera puede sufrir oxidación disminuyéndose su función trabajo hasta 3,3 eV (41). En estas condiciones tenemos un material P3HT tipo p, cuyo nivel " P^+ " (nivel energético que se encuentra más cerca del HOMO dentro de los orbitales HOMO y LUMO, resultante de la interacción de los huecos con fonones de la cadena polimérica, y que hace las veces de nivel de fermi según el modelo de estados de transferencia de carga propuestos para el transporte eléctrico en materiales orgánicos, se alinea con el nivel de fermi del Aluminio oxidado superficialmente (41). El nivel P^+ se encuentra a 3,9 eV del nivel de vacío y para alinearse con el nivel de fermi del aluminio, se requiere de la transferencia de portadores mayoritarios (huecos) hacia el aluminio generando una deflexión de las bandas de valencia y conducción o niveles HOMO y LUMO, formando una barrera tipo Schottcky para el paso de huecos hacia el aluminio (ver Figura 2-18) (32). La presencia de esta barrera resulta ser algo deseable para el dispositivo puesto que normalmente el Aluminio se utiliza como cátodo o electrodo colector de electrones mientras el ITO se utiliza como ánodo o electrodo colector de huecos.

Tabla 4-3 Capacitancia en la zona de carga espacial (C_{ZCE}) y Resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) correspondientes a las curva de Nyquist de la Figura 4-16 para el dispositivo (ITO/P3HT/Al)

V (V)	C_{ZCE} (nF)	R_{TC} (Kohm)(X10 ³)
-0,4	3,91	0,91
-0,3	4,42	1,54
-0,2	4,70	2,78
-0,1	4,92	4,31
0	5,08	4,41
0,1	5,61	5,30
0,2	6,16	3,50
0,3	6,83	2,81
0,4	7,55	2,53
0,5	8,15	2,18

Tabla 4-4 Capacitancia en la zona de carga espacial (C_{ZCE}) y Resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) correspondientes a las curva de Nyquist de la Figura 4-17 para el dispositivo (ITO/P3HT/Ag)

V (V)	C_{ZCE} (nF)	R_{ct} (ohm)
-0,4	2,05	56
-0,3	2,12	58
-0,2	2,40	51
-0,1	2,68	50
0	3,00	49

El dispositivo ITO/P3HT/Ag no presenta indicios de barrera tipo Schottky puesto que los semicírculos que se aprecian en su totalidad, indican una resistencia total menor a 130 Ω , 3 órdenes de magnitud menor a la resistencia R_{CT} asociada a la barrera Schottky formada con Al. Las funciones trabajo del ITO y Ag expuestos al aire son 4,4 y 4,6 respectivamente (41). Como se mencionó anteriormente los contactos óhmicos en el caso de un material tipo p se forman cuando la función trabajo del metal es mayor al nivel de fermi, o para el caso del P3HT, el nivel P⁺, condición que se satisface en ambas interfaces del dispositivo ITO/P3HT/Ag.

Considerando que una barrera Schottky afecta el transporte de los portadores de carga mayoritarios (32) mientras que el contacto óhmico se relaciona con una resistencia a la transferencia de portadores minoritarios (32) fácilmente superable con un pequeño potencial aplicado, se puede obtener la movilidad de portadores de carga mayoritarios

(huecos) y minoritarios (electrones) analizando los espectros de impedancia de dispositivos ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT/Ag, respectivamente.

En la Tabla 4-5 se muestran los valores encontrados para la movilidad de portadores de carga mayoritarios (huecos) calculados a partir de los espectros de impedancia de dispositivos con estructura ITO/P3HT/Al tomados a 0,1V, usando mesitileno, clorobenceno y xileno como solventes en el proceso durante el cual se depositan las películas. Estos resultados revelaron que el dispositivo fabricado a partir de mesitileno tiene una movilidad de portadores de carga de $6,03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que es mayor que para aquellos fabricados a partir de clorobenceno y xileno.

Tabla 4-5 Movilidad de portadores de carga mayoritarios y movilidad normalizada respecto a la capacitancia, en un dispositivo ITO/P3HT/Al a 0,1 V (DC), usando distintos solventes en la solución precursora de P3HT.

SOLVENTE	$\mu_p (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$C_{ZCE}^{-1} \mu_p (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ F}^{-1})$
XILENO	$2,9 \times 10^{-6}$	618
CLOROBENCENO	$3,0 \times 10^{-8}$	6
MESITILENO	$6,0 \times 10^{-6}$	866

La Tabla 4-6 resume los valores calculados de movilidades de electrones (y la respectiva normalización con respecto a la capacitancia) para los dispositivos tipo ITO/P3HT/Ag a partir de espectros de impedancia tomados a 0,1V. Nuevamente, el mesitileno permite fabricar los dispositivos con mayor movilidad de portadores de carga ($3,61 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Tabla 4-6 Movilidad de portadores de carga minoritarios y movilidad normalizada respecto a la capacitancia, en un dispositivo ITO/P3HT/Ag a 0,1 V (DC), usando distintos solventes en la solución precursora de P3HT.

SOLVENTE	$\mu_n (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$C_{ZCE}^{-1} \mu_n (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ F}^{-1}) \times 10^5$
XILENO	$1,15 \times 10^{-3}$	2,1
CLORO BENCENO	$3,6 \times 10^{-4}$	1,1
MESITILENO	$3,61 \times 10^{-3}$	13,5

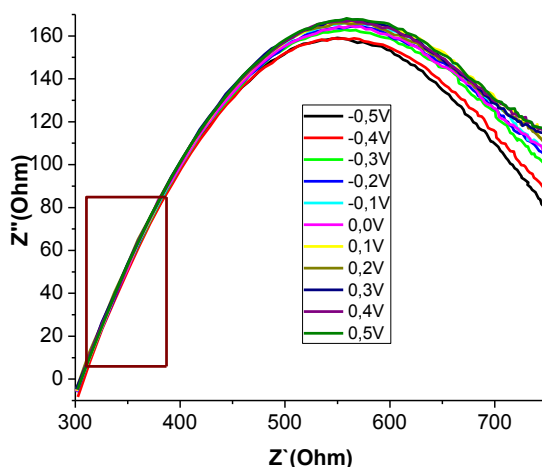
La mayor movilidad obtenida con dispositivos donde el P3HT es depositado a partir de una solución basada en mesitileno parecer estar relacionada con un mejor ordenamiento cristalográfico, tal como se evidenció de las medidas de XRD y espectroscopía Raman. Como la tasa de evaporación del mesitileno es relativamente baja ya que su punto de

ebullición es bastante alto (165°C), esto podría favorecer el ordenamiento de las cadenas poliméricas durante la fabricación de las películas (51).

4.4.3 Efecto de la tasa de evaporación del disolvente

En la Figura 4-18 se puede apreciar los espectros de impedancia tomados a distintos potenciales DC, de un dispositivo tipo ITO/P3HT:PCBM/Al. Es interesante observar que aunque en el dispositivo ITO/P3HT/Al se presentaba una barrera Schottky fácilmente reconocible por los valores de R_{ct} en el orden los kohm (Ver Figura 4-16 y Tabla 4-3), en la Figura 4-18 se observa un comportamiento de contacto Ohmico. Este fenómeno se puede explicar de dos formas: Primero, se ha observado que la diferencia de solubilidad entre el P3HT y el PCBM en un determinado disolvente (normalmente inferior para el P3HT (18)), conlleva a la formación de películas que presentan mayor porcentaje de P3HT en la parte inferior de la película (puesto que precipita más rápidamente) y mayor porcentaje de PCBM en la parte superior de la película (56), lo cual quiere decir que muy poco P3HT estará en contacto con el cátodo (Al en este dispositivo). En segundo lugar, el PCBM en contacto con el cátodo, actúa como capa transportadora de electrones (57).

Figura 4-18 Curvas de Nyquist de un dispositivo tipo ITO/P3HT:PCBM/Al tomadas a distintos potenciales DC.



En la Figura 4-19 se observan los espectros de impedancia tomados a tres dispositivos tipo ITO/P3HT:PCBM/Al donde la capa absorbente (P3HT:PCBM) fue depositada a

distintas presiones. Por simple inspección se observa que a mayor presión, menor es la resistencia a la transferencia de carga del dispositivo y por consiguiente la movilidad debe ser mayor, tal como se muestra en la Tabla 4-7. Con base en las medidas de XRD y espectroscopia Raman realizadas previamente se estableció que a medida que se incrementa la presión ocurre un aumento en la longitud de conjugación efectiva que conduce a una mejora de la cristalinidad del P3HT, contribuyendo por consiguiente a un aumento en la movilidad de portadores.

Figura 4-19 Curvas de Nyquist tomadas a 0,1 V (DC) de dispositivos tipo ITO/P3HT:PCBM/Al usando distintas presiones de secado durante la formación de la capa absorbente.

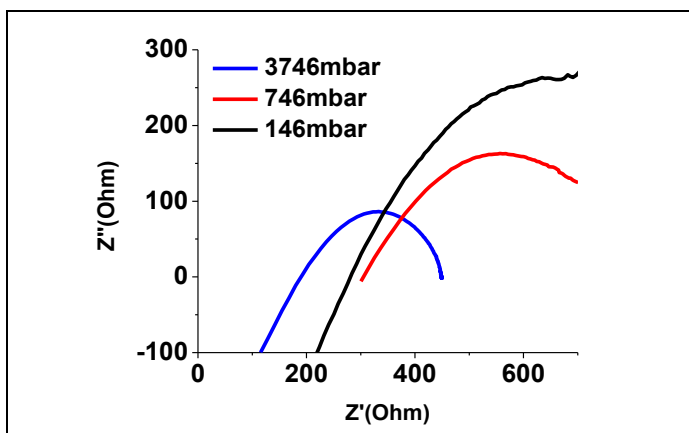


Tabla 4-7 Movilidad de portadores de carga y movilidad normalizada respecto a la capacitancia, en un dispositivo tipo ITO/P3HT:PCBM/Al, en función de la presión de secado de la capa absorbente.

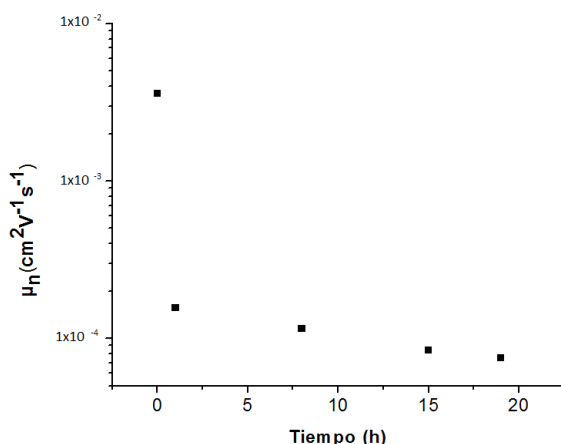
PRESIÓN DE SECADO	$\mu \left(\frac{cm^2}{Vs} \right)$	$\frac{\mu}{C_{DL}} \left(\frac{cm^2}{VsF} \right)$
146 mbar	1.8×10^{-4}	3.0×10^4
746 mbar	3.8×10^{-4}	1.1×10^5
3746 mbar	2.5×10^{-3}	2.5×10^6

4.4.4 Efecto de la exposición de P3HT al aire

Como es bien conocido que las propiedades de transporte eléctrico del P3HT se degrada cuando se expone al aire del ambiente (27), se realizó un estudio del efecto de la exposición al aire y a las condiciones de luz del laboratorio sobre la movilidad de portadores de carga de un dispositivo con estructura ITO/P3HT/Ag. Los resultados de este estudio se presentan en la Figura 4-20 donde se observa que durante la primera hora de exposición de la muestra a las condiciones atmosféricas, la movilidad de los

portadores de carga disminuye fuertemente y posteriormente el deterioro de las propiedades de transporte eléctrico es menos drástico. La disminución de la movilidad de portadores de carga es consecuencia de la modificación de la conjugación de las cadenas del polímero por incorporación de especies oxigenadas, que se forman en presencia del oxígeno y de la humedad del ambiente (27). Al disminuir la longitud de conjugación efectiva, se disminuye el transporte por deslocalización en bandas y se vuelve más importante el transporte mediante saltos cuánticos que es menos eficaz.

Figura 4-20 Movilidad de portadores de carga en un dispositivo tipo ITO/P3HT/Ag, en función del tiempo de exposición a las condiciones atmosféricas



Este estudio indica que es necesario encapsular el dispositivo orgánico y sintetizar los materiales orgánicos en condiciones de vacío y/o atmósfera inerte para prevenir la degradación de sus propiedades de transporte eléctrico.

Usando los datos de las Tabla 4-3 y Tabla 4-4 se realizaron gráficas del inverso del cuadrado de la capacitancia en función del potencial (Ver Figura 4-21 y Figura 4-22). El comportamiento lineal de las gráficas está de acuerdo con una interface tipo Mott-Schottky (32). Usando la Ecuación 2-26 se determinó el potencial V_0 del intercepto con el eje Y en la Figura 4-21 el cual es de 0,7 V que está muy cerca del valor teórico esperado de 0,6 V, es decir la diferencia de potencial entre el nivel de fermi del aluminio y el nivel P^+ del P3HT (32) (41).

Figura 4-21 Curva Mott-Schottky realizada con base en los datos de la Tabla 4-3 y la Ecuación 2-26.

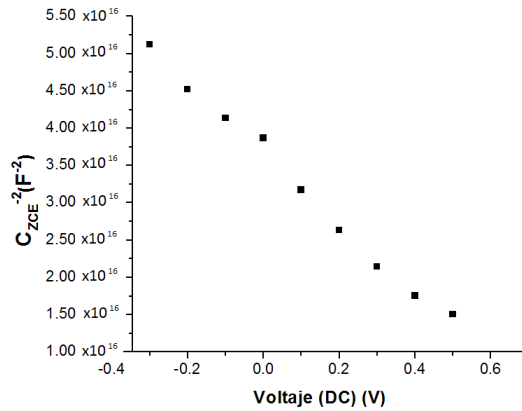
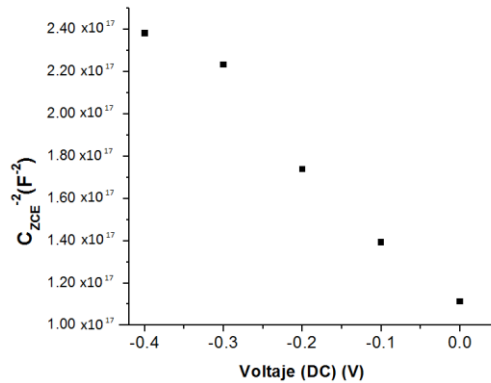


Figura 4-22 Curva Mott-Schottky realizada con base en los datos de la Tabla 4-3 y la Ecuación 2-26.



Por otra parte se estudió el efecto de la exposición al aire del P3HT sobre la concentración de impurezas aceptoras N_A determinado de la pendiente de las Figura 4-21 y Figura 4-22, con el propósito de verificar la hipótesis de que el P3HT sufre dopado tipo p en presencia de oxígeno y humedad de la atmósfera. Se encontró que la concentración de impurezas aceptoras N_A del P3HT obtenido a partir de medidas de espectros de impedancia realizadas inmediatamente después de fabricar el dispositivo fue de $N_A=5,2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, valor que es similar al reportado en literatura para dispositivos encapsulados con resinas epóxicas ($3,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) (58), mientras que el valor de N_A obtenido a partir de espectros de impedancia medidos 32 horas después de fabricar el dispositivo y dejarlo expuesto a las condiciones atmosféricas del laboratorio fue de $N_A=3,1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, que es un orden de magnitud mayor a la concentración de portadores en dispositivos recién fabricados y encapsulados.

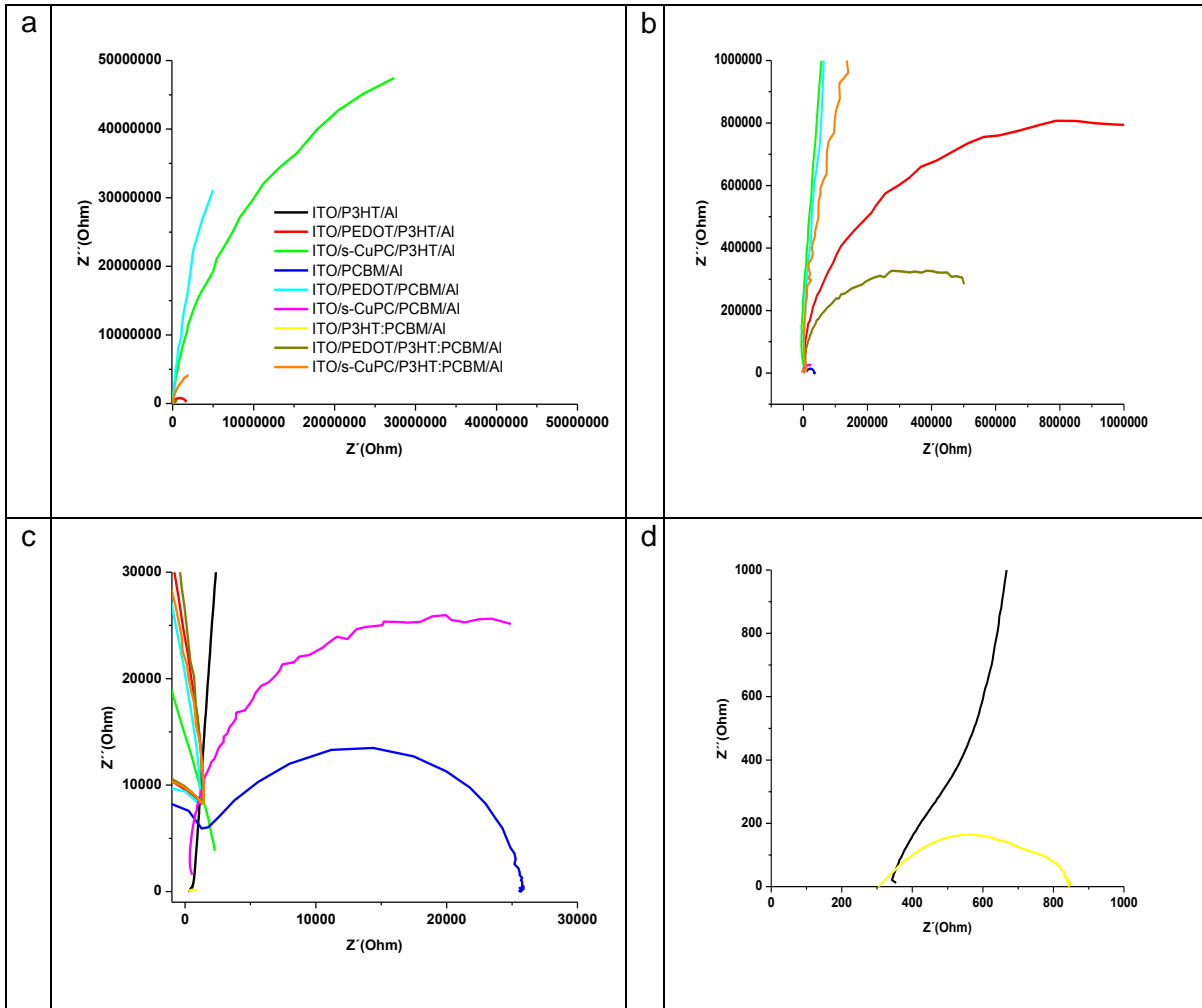
Aunque una pequeña exposición del P3HT al aire atmosférico podría favorecer sus propiedades eléctricas puesto que aumenta la concentración de portadores de carga, definitivamente una exposición prolongada resulta en deterioro de dichas propiedades a causa de la disminución en la movilidad de los portadores de carga

4.4.5 Efecto de la capa transportadora en la movilidad de portadores de carga

La Figura 4-23 muestra los espectros de impedancia para nueve dispositivos tipo ITO/X/Y/Al donde X puede ser PEDOT o s-CuPC y Y corresponde a P3HT, PCBM, o P3HT:PCBM, depositados a partir de soluciones precursoras basadas en mesitileno. Debido a que la resistencia a la transferencia difiere en varios órdenes de magnitud de un dispositivo a otro, se realizaron tres ampliaciones (Ver Figura 4-23 b), c) y d)) que permiten observar los espectros de todos los dispositivos indicados en la Figura 4-23 a). Estas curvas de Nyquist permiten observar los siguientes comportamientos generales:

- i) El dispositivo con mayor resistencia a transferencia de carga es el que tiene la estructura ITO/PEDOT/PCBM/Al, donde el PEDOT está actuando como bloqueador de electrones (portadores mayoritarios en el PCBM).
- ii) R_{TC} también es considerablemente grande en los dispositivos tipo ITO/X/P3HT/Al debido a la barrera Schottky que se forma entre el P3HT y el aluminio, que ya había sido discutida en este trabajo.
- iii) Los dispositivos ITO/PCBM/Al e ITO/s-CuPC/PCBM/Al permiten inferir que la ftalocianina no presenta un efecto importante de bloqueo de electrones.
- iv) El dispositivo que presenta la menor R_{TC} es el ITO/P3HT:PCBM/Al, consistente con la hipótesis del gradiente de concentración producto de la diferencia significativa de solubilidades entre el P3HT y el PCBM en mesitileno (18).
- v) A los dispositivos tipo ITO/X/P3HT:PCBM/Al se les atribuye R_{TC} significativamente más grandes que el dispositivo que no usa capas transportadoras de huecos.

Figura 4-23 a) Espectros de impedancia de nueve dispositivos y b) c) d) ampliaciones consecutivas.



En la Tabla 4-8 se presentan valores de movilidad de portadores mayoritarios en P3HT y PCBM (huecos en el P3HT y electrones en el PCBM) y movilidad promedio de portadores en la mezcla en dispositivos tipo ITO/X/Y/Al depositados a partir de soluciones precursoras basadas en mesitileno. La movilidad relativamente alta de electrones en el PCBM $3.4 \times 10^{-3} \frac{cm^2}{Vs}$ permite confirmar el hecho de que un gradiente de concentración de PCBM creciente hacia el cátodo, beneficia la colección de electrones en este último. Se resalta la capacidad del PEDOT de bloquear el transporte eléctrico de los electrones (portadores de carga mayoritarios en el PCBM) a través de la interface con el ITO (Compare las movilidades del PCBM sin y con PEDOT). Este comportamiento es adecuado puesto que la capa transportadora de huecos en el dispositivo completo tiene

por objetivo no solo permitir el transporte de huecos sino también bloquear el paso de electrones con el fin de que no exista recombinación en el ánodo. Por otra parte la capa de s-CuPC no bloquea el paso de electrones hacia el ánodo, por el contrario parece mejorar el transporte en esta interface. Esta observación es consistente con diversos estudios donde se evalúan las parejas de materiales ftalocianina-fulereno como capa activa en celdas solares, donde la ftalocianina actúa como material donador de electrones y transportador de huecos (59) (60).

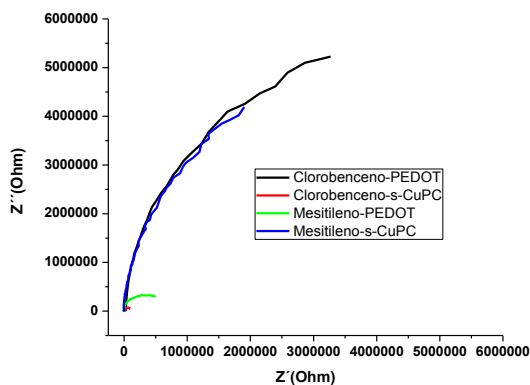
Tabla 4-8 Movilidad de portadores de carga para dispositivos tipo ITO/X/Y/Al donde X = s-CuPC ó PEDOT y Y = P3HT:PCBM, P3HT ó PCBM.

CTH	$\mu \left(\frac{cm^2}{Vs} \right)$	$\mu_p \left(\frac{cm^2}{Vs} \right)$	$\mu_n \left(\frac{cm^2}{Vs} \right)$
	P3HT:PCBM	P3HT	PCBM
PEDOT	6.5×10^{-5}	3.6×10^{-5}	1.0×10^{-7}
CuPC	3.4×10^{-6}	2.65×10^{-7}	2.3×10^{-3}
-	2.5×10^{-3}	6.0×10^{-6}	3.4×10^{-3}

En conclusión, la adición de una capa transportadora de huecos en los dispositivos con estructura P3HT:PCBM a partir de disoluciones basadas en mesitileno dificultan el transporte eléctrico debido a que su incorporación aumenta la longitud del recorrido de los portadores. Las movilidades de la segunda columna en la Tabla 4-8, en general son menores a las movilidades reportadas en la primera columna, hecho consistente con el gradiente de concentración de PCBM a lo ancho de la película que facilita el transporte en los dispositivos que contienen P3HT:PCBM.

En la Figura 4-24 se pueden observar espectros de impedancia de dispositivos con estructuras (ITO/X/P3HT:PCBM/Al) usando como solvente en las soluciones precursoras de la capa activa, clorobenceno y mesitileno, y como capas de transporte selectivo de huecos, PEDOT:PSS y s-CuPC. Es evidente el efecto bloqueador de electrones del PEDOT:PSS comparado con la R_{TC} significativamente pequeña cuando se usa ftalocianina.

Figura 4-24 Curvas de Nyquist de dispositivos tipo ITO/X/P3HT:PCBM/Al, X = s-CuPC ó PEDOT, en los cuales la capa absorbente fue depositada a partir de soluciones precursoras hechas en clorobenceno y mesitileno.



En la Tabla 4-9 se presentan las movilidades de portadores de carga a través dispositivos tipo ITO/X/P3HT:PCBM/Al donde la mezcla P3HT:PCBM fue depositada a partir de soluciones precursoras basadas en mesitileno y clorobenceno. Inicialmente se resalta la movilidad superior en dispositivos preparados con mesitileno. En el dispositivo preparado con clorobenceno y usando ftalocianina, la movilidad es considerablemente grande debido al hecho de que el P3HT y el PCBM presentan un solubilidad similar en clorobenceno (18), lo que resulta en un porcentaje considerable de fullereno en contacto con s-CuPC, donde se forman interfaces adicionales donador-aceptor donde la ftalocianina favorece el transporte eléctrico de huecos pero no bloquea el paso de electrones. Las movilidades y las resistencias a la transferencia de carga de los dispositivos fabricados con clorobenceno, sin y con PEDOT, demuestran que este último bloquea el paso de electrones desde el PCBM hacia el anodo (Ver Tabla 4-9 y Figura 4-24). Por otra parte, cuando se usa mesitileno como disolvente, se especula que la ftalocianina está en su mayoría en contacto con P3HT y simplemente incrementa la distancia de recorrido de los portadores de carga, aumentando la resistencia a la transferencia de carga (Ver Figura 4-24).

Tabla 4-9 Movilidad de portadores de carga en dispositivos tipo ITO/X/P3HT:PCBM/Al, X = s-CuPC ó PEDOT, en los cuales la capa absorbente fue depositada a partir de soluciones precursoras hechas en clorobenceno y mesitileno.

CTH	$\mu \left(\frac{cm^2}{Vs} \right)$	$\mu \left(\frac{cm^2}{Vs} \right)$
	MESITILENO	CLOROBENCENO
PEDOT	6.47E-05	1.26E-07
CuPC	3.42E-06	2.82E-03
-	2.50E-03	3.80E-04

5. Conclusiones

Las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de películas delgadas usadas como capa transportadora de huecos (PEDOT:PSS y CuPc) y como capa activa (P3HT y P3HT:PCBM) en celdas solares orgánicas, preparadas por spin coating usando nuevos solventes como o-xileno y mesitileno fueron comparadas con las de muestras preparadas con solventes convencionales como clorobenceno, mediante medidas de XRD, absorbancia espectral y espectroscopia Raman. El estudio reveló que las películas de mezcla P3HT:PCBM preparadas usando mesitileno presentan una mayor absorción de radiación en la región visible y mayor grado de ordenamiento de las cadenas poliméricas que aquellas que emplean solventes convencionales como clorobenceno. Además se estableció que las propiedades ópticas y estructurales de películas de la mezcla P3HT:PCBM se pueden mejorar aumentando la presión parcial dentro del sistema de spin coating durante la formación de las películas

El mayor aporte de este trabajo se hizo en aspectos relacionados con el estudio de propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de materiales usados como capa transportadora de huecos y como capa activa en celdas solares orgánicas, así como también de dispositivos con estructura ITO/X/Y/M, donde X representa la capa transportadoras de huecos (PEDOT:PSS ó s-CuPC), Y corresponde a la capa activa (P3HT, PCBM ó P3HT:PCBM) y M es el cátodo que actúa como contacto superior (Ag ó Al). Este estudio se realizó usando la técnica de espectroscopía de impedancia y los resultados fueron evaluados usando un modelo de circuito equivalente propuesto en este trabajo, el cual es aplicable para celdas solares orgánicas tipo Bulkheterojunction; el circuito equivalente incluye un elemento de fase constante (asociado a la capacitancia a través de la zona de carga espacial del dispositivo) en paralelo con una resistencia a la transferencia de carga, una resistencia en serie debida a los contactos eléctricos, y un

inductor que permite tener en cuenta el ruido eléctrico de tipo inductivo. Mediante ajuste de curvas experimentales de impedancia con curvas simuladas empleando el “Software EIS Analyzer”, se logró obtener los valores de los elementos del circuito. Entre los resultados mas relevantes obtenidos con este estudio, vale la pena mencionar los siguientes:

i) Se confirmó que el P3HT forma una barrera Schottky con el aluminio y contacto óhmico con ITO y plata, mientras que el PCBM forma contacto óhmico con el aluminio. También se comprobó que la mezcla P3HT:PCBM forma contacto óhmico con el aluminio, lo que concuerda con la hipótesis de que existe un gradiente de concentración de los materiales a través de la capa activa, que depende de la solubilidad de ambos materiales en un determinado solvente.

ii) La capa activa de P3HT:PCBM preparada usando mesitileno como solvente tiene mejores propiedades eléctricas en la capa activa preparada usando soluciones basadas en clorobenceno y xileno.

iii) Las propiedades eléctricas de películas delgadas de la mezcla P3HT:PCBM se mejoraron controlando la velocidad de remoción del solvente inducida por un proceso convectivo controlado mediante variación de la presión parcial (en atmósfera de nitrógeno) del sistema de spin coating durante la deposición de la muestra. Se encontró que aumentando la presión parcial dentro del sistema de spin coating se mejora significativamente la movilidad de las películas de P3HT:PCBM.

iv) Se confirmó que el PEDOT bloquea el paso de electrones hacia el ánodo mientras que la ftalocianina al parecer forma un par donador-aceptor con el PCBM que facilita el transporte eléctrico.

v) La conductividad del P3HT aumenta cuando este se pone en contacto con el aire atmosférico como consecuencia de un aumento en la concentración de impurezas aceptoras, indicando que el P3HT se dopa cuando interactúa con el oxígeno presente en el ambiente; sin embargo se encontró que la movilidad del P3HT se deteriora cuando este se expone al ambiente.

6.Recomendaciones

Para posteriores trabajos se aconseja emplear una jaula de Faraday para disminuir el ruido inductivo originado en los circuitos externos a causa de la radiación electromagnética.

Se recomienda aplicar la espectroscopia de impedancia para caracterizar celdas solares basadas en otro tipo de materiales como kesteritas y perovskitas.

Se propone realizar un trabajo en el que las hipótesis resultantes del estudio de las propiedades eléctricas mediante espectroscopia de impedancia, se correlacionen con estudios de característica I-V.

Se aconseja comparar los resultados obtenidos a través de espectroscopia de impedancia en fase sólida con estudios de impedancia electroquímica.

7. Producción Científica

Presentación de Poster y Proceeding, IEEE 39th Photovoltaic Specialist Conference Proceedings. Otalora C. A., Loaiza A., Gordillo G. 2746-2751, Tampa : IEEE PVSC, 2013.

Presentación de Poster y Proceeding, IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference Proceedings. Otalora C.A., Loaiza A.F., Gordillo G. 1754-1757, Denver : IEEE 40th PVSC, 2014.

Presentación oral y memoria de conferencia, INFLUENCE OF SOLVENT ON ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF P3HT THIN FILMS STUDIED USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY, Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies Symposium at the XXIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico 2014. Andres Felipe Loaiza Carreño, Camilo Andres Otalora Bastidas, Mikel Fernando Hurtado Morales, Cesar Quinones, Gerardo Gordillo.

Presentación de Poster y Proceeding, STUDY OF ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF ORGANIC COMPOUNDS USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY, SPIE Optics and Photonics, Loaiza A., Otalora C. A., Gordillo G., San Diego, 2015.

Presentación Oral, PROPIEDADES DE NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS USADOS EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS, II Congreso Internacional en Tecnologías Limpias, Loaiza Andres, Otalora Camilo, Quiñones Cesar, Gordillo Gerardo, Bogotá: CITL 2015.

8. Bibliografía

1. **Population Reference Bureau.** *World Population Data Sheet Digital Visualization, 2014 & Beyond.* Washington : Recuperado el 4 de Noviembre de 2014, de [http://www.prb.org/wpds/2014/.](http://www.prb.org/wpds/2014/), 2014.
2. **ENERDATA, Global Energy Intelligence.** *Global Energy Statistical Yearbook, Total Energy Consumption.* Londres : s.n., 2013.
3. **David S. Ginley, David Cahen.** *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability.* New York : Cambridge Univesity Press, 2012.
4. **NREL.** *REN 21. Renewables 2014 global status report. Tecnicalriport.* 2014.
5. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. NREL. [En línea] [Citado el: 8 de noviembre de 2014.] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
6. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* **MA., Green.** 183-189, 2009, Vol. 17.
7. **greentechsolar.** *Sharp Hits Record 44.4% Efficiency for Triple-Junction Solar Cell.* [En línea] 24 de junio de 2013. [Citado el: 30 de noviembre de 2014.] <http://www.greentechmedia.com/articles/read/Sharp-Hits-Record-44.4-Efficiency-For-Triple-Junction-Solar-Cell>.
8. **Fraunhofer.** *Press Releases 2014, New world record for solar cell efficiency at 46% French-German cooperation confirms competitive advantage of European photovoltaic industry.* [En línea] 1 de diciembre de 2014. [Citado el: 15 de enero de 2015.] <http://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent>.
9. **PV Magazine.** *First Solar raises bar for CdTe with 21.5% efficiency record.* [En línea] 6 de febrero de 2015. [Citado el: 30 de marzo de 2015.] http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-raises-bar-for-cdte-with-215-efficiency-record_100018069/#axzz3dSSPnYcJ.
10. **Solar Frontier.** *Solar Frontier Sets Thin-Film PV World Record with 20.9% CIS Cell.* [En línea] 2 de abril de 2014. [Citado el: 30 de noviembre de 2014.] <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2014/C031367.html>.

11. D., Johnson. IEEE Spectrum. *Quantum Dot Solar Cells Break Conversion Efficiency Record*. [En línea] 30 de mayo de 2014. [Citado el: 30 de noviembre de 2014.] <http://spectrum.ieee.org/nanoclast/green-tech/solar/quantum-dot-solar-cells-break-conversion-efficiency-record>.
12. NIST. *Kesterite Thin-Film Solar Cell Absorbers Derived Using Inhomogeneous Cu₂ZnSnS₄ Nanoparticle Inks*. [En línea] 25 de marzo de 2015. [Citado el: 30 de marzo de 2015.] http://www.nist.gov/cnst/kesterite_thin-film_solar.cfm.
13. M., Gough. Science alert. *Low-cost perovskite solar cell sets efficiency record*. [En línea] 10 de enero de 2015. [Citado el: 30 de marzo de 2015.] <http://www.sciencealert.com/low-cost-perovskite-solar-cell-sets-efficiency-record>.
14. K., Jayalakshmi. International Business Times. *Record Efficiency Of Organic Solar Cell Achieved Using Temperature Control*. [En línea] 11 de noviembre de 2014. [Citado el: 30 de noviembre de 2014.] <http://www.ibtimes.co.uk/record-efficiency-organic-solar-cell-achieved-using-temperature-control-1474147>.
15. N., Romeo. *The Thin Film Solar Cell based on CdTe: Toward the Industrial Production, University of Parma, Workshop on "Physics for Renewable Energy" October 17 - 29, . 2005*.
16. *International Journal of Photoenergy*. X Song, X Ji, M Li, W Lin, X Luo and H Zhang. ID 613173, 2014, Vol. 2014.
17. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. Hod I., Gonzalez V., Tachan Z., Fabregat F., Mora I., Bisquert J., Zaban A. 3032-3035, Castello : ACS Publications, 2011, Vol. 2.
18. *IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference*. Otalora C.A., Loaiza A.F., Gordillo G. 1754-1757, Denver : IEEE 40th PVSC, 2014.
19. *Particulate Science and Technology*. Abdulrazzaq O., Saini V., Bourdo S., Dervishi E., Biris A. 427-442, London : Taylor & Francis, 2013, Vol. 31.
20. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communication*. Ma, H., y otros. 78-81, 2012, Vol. 6.
21. *SPIE proceedings*. Poh C. H., Poh C. K., Bryant G., Blecher W., Dastoor P. 1-6, Bellingham : s.n., 2011, Vol. 8204.
22. Organic Semiconductor World. *Record Charts*. s.l. : <http://www.orgworld.de/>, 2014.

23. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* . Kokil A., Yang K., Kumar J. 1130–1144, 2012, Vol. 50.
24. Brabec C. J., Dyakonov V., Parisi J., Sariciftci N. S. *Organic Photovoltaics, Concepts and Realization*. s.l. : Springer, 2010.
25. Tress, Wolfgang. *Device Physics of Organic Solar Cells*. Dresden : Technische Universität Dresden, Reiner lemoine Stiftung, 2011.
26. *Advanced Energy Materials; 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric*. Dou L., You J., Hong Z., Xu Z., Li G., Street R., Yang Y. s.l. : WILEY-VCH, 2013, Vol. 3.
27. *Oxygen doping-induced photogeneration loss in P3HT:PCBM solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells*. Guerrero A., Boix P., Marchesi L., Ripolles T., Pereira E., Garcia G. 2012. doi:10.1016/j.solmat.2012.01.012.
28. *IEEE 39th Photovoltaic Specialist Conference Proceedings*. Otalora C. A., Loaiza A., Gordillo G. 2746-2751, Tampa : IEEE PVSC, 2013.
29. NREL. *NREL compilation, Best Research-Cell Efficiencies*. Golden : s.n., 2014.
30. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. W., Cai. 114–127, 2010, Vol. 94.
31. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom. 085-205, 2005, Vol. 72.
32. Streetman B., Kumar S. *Solid State Electronic Devices*. s.l. : PHI Learning, 2009.
33. *Solar Energy Materials and solar cells*. D Gupta, S Mukhopadhyay, KS Narayan. 1309-1313, 2010, Vol. 94.
34. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. R. Bechara, J. Petersen, V. Gernigon, P. Le´veque, T. Heiser, V. Toniazzi, D. Ruch, M. Michel. 482-485, 2012, Vol. 98.
35. *Phys. Chem. Chem. Phys., Characterization of Nanostructured Hybrid and Organic Solar Cells by Impedance Spectroscopy*. Fabregat F., Garcia G., Mora I., Bisquert J. 2011.
36. Mora I., Bisquert J. *Grup de Dispositius Fotovoltaics i Optoelectònics, Departament de Física, Universitat Jaume I. Castelló* : s.n., 2011.
37. Mark E. Orazem, Bernard Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey : John Wiley & Sons, 2008.

-
38. Yuan X., Song C., Wang H., Zhang J., *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications*. New York : Springer-Verlag London, 2010.
39. Bisquert J., Fabregat F., Chapter 12, Impedance Spectroscopy: A General Introduction and Application to Dye Sensitized Solar Cells. *Dye Sensitized Solar Cells*. 2011.
40. Aliaksandr Bandarenka, Genady Ragoisha. *EIS Spectrum Analyzer*. New York : s.n., 2005.
41. *Appl. Phys. Lett.* Xu Z., Chen L. M., Chen M. H., Li G., Yang Y. 013301, 2009, Vol. 95.
42. *TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC MATERIALS*. Franklin, Young Seek Cho and Rhonda R. 237-240, s.l. : KIEEME, 2012, Vol. 13. 10.4313/TEEM.2012.13.5.237.
43. *Appl. Phys. Lett.* Yim C., McEvoy N., Duesberg G. S. 2013, Vol. 103.
44. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. S. Sarathchandran, K. Prashanthan, and P. Ravirajan. 1-5, s.l. : American Scientific Publishers, 2011, Vol. 6. 10.1166/jno.2011.1167.
45. *PHYSICAL REVIEW B*. Peter J. Brown, D. Steve Thomas, Anna Köhler, Joanne S. Wilson, Ji-Seon Kim, Catherine M. Ramsdale, Henning Sirringhaus, and Richard H. Friend. 064203, 2003, Vol. 67.
46. *J. Phys. Chem. C*. Wojciech J. Grzegorzczak, Tom J. Savenije, Martin Heeney, Steve Tierney, Iain McCulloch, Svetlana van Bavel, Laurens D. A. Siebbeles. 15973-15979, 2008, Vol. 112 (41).
47. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. Pankaj Kumar, Suresh Chand. 377-415, s.l. : John Wiley & Sons, 2011, Vol. 20.
48. Hutten, G. Hadziioannou and P.F. van. *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering Wiley-vch*. s.l. : Wiley-vch, 2000.
49. *Advanced Functional Materials*. T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec. 1193-1196, 2005, Vol. 15.
50. *J. Am. Chem. Soc.* Wing C. Tsoi, David T. James, Jong Soo Kim, Patrick G. Nicholson, Craig E. Murphy, Donal D. C. Bradley, Jenny Nelson, Ji-Seon Kim. 9834-9843, 2011, Vol. 133.

51. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Woon-Hyuk Baeka, Hyun Yanga, Tae-Sik Yoona, C.J. Kanga, Hyun Ho Leec, Yong-Sang Kima,. 1263-1267, 2009, Vol. 93.
52. *Int. J. Mol. Sci.* Wei, Di. 1103-1113, 2010, Vol. 11.
53. *Organic Electronics*. Germà Garcia-Belmonte, Antoni Munar, Eva M. Barea, Juan Bisquert, Irati Ugarte ,. 847-851, 2008, Vol. 9.
54. *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS*. Ankita Gaur, Pankaj Kumar. s.l. : John Wiley & Sons, 2013. DOI: 10.1002/pip.2345.
55. *IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*. Ahmed M. A. Sabaawi, Charalampos C. Tsimenidis, Bayan S. Sharif. 2013. 9000208.
56. *Journal of Materials Chemistry*. Smith J., Hamilton R., McCulloch I., Stingelin-Stutzmann N., Heeney M., Bradleya D. and Anthopoulos T. 2562-2574, 2010, Vol. 20.
57. *Journal of Materials Chemistry C*. J. Ide, D. Fazzi, M. Casalegno, S. V. Meillea and G. Raos. 7313-7325, 2014, Vol. 2.
58. *Organic Electronics*. Belmonte G. G., Munar A., Barea E. M., Bisquert J., Ugarte I. and Pacios R. 847-851, 2008, Vol. 9.
59. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. Jenni Ranta, Mika Niskanen, Kimmo Kaunisto, Venla Manninen, M. Elizabeth Mundy, Kirsi Virkki, Hanna Hakola, Terttu I. Hukka and Helge Lemmetyinen. 1108-1124 , s.l. : World Scientific Publishing Company, 2014, Vol. 18. 10.1142/S1088424614500928.
60. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Graeme Williamsa, Sibi Suttya, Richard Klenklerb and Hany Aziza. 217-226, s.l. : Elsevier, 2014, Vol. 124. 10.1016/j.solmat.2014.02.013.
61. WORLD ENERGY COUNCIL. *World Energy Perspective, Energy Efficiency Technologies, Overview Report*. Londres : World Energy Council Regency House, 2013.
62. Ara Kirakosyan, Peter B. Kaufman. *Recent Advantages y Plant Biotechnology*. New York : Springer, 2009.
63. *A review on the role of material Science in solar cells*. Asim N., Sopian K., Ahmadi S., Saeedfar K., AlghoulM., Saadatian O., Zaidi S. 5834-5847, Bangi : Elsevier, 2012, Vol. 16.
64. *New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%*. Jackson P., Hariskos D., Lotter E., Paetel S., Wuerz R., Menner R., Wischmann W., Powalla M. 894-897, Valencia : John Wiley & Sons, Ltd., 2011, Vol. 19.

65. SunShot. Photovoltaics: Technologies, Cost and Performance. [aut. libro] SunShot U.S. Department of Energy. *SunShot Vision Study*. Washington : SunShot U.S. Department of Energy, 2012.
66. *Chalcogenide Letters*. Cruz S., Lauermann I., Hurtado M., Gordillo G., Gracia M., 433-441, Rumania : s.n., 2014, Vol. 11.
67. R. Bechara a, n n.
68. *Electronics*. Lattante, Sandro. 132-164, 2014, Vol. 3. 10.3390/electronics3010132.
69. *Journal of Chemical Education*. Bare, William D. 929-933, 2000, Vol. 77.
70. Carlos A. Trujillo, Edilberto Sanchez. *Técnicas y Medidas Básicas en el Laboratorio de Química*. Bogotá : Unibiblos, 2007. ISBN: 978-958-701-819-6.