



MÁSTERES de la UAM

Facultad de Ciencias
/ 15-16

Ingeniería
Química



excelencia Campus Internacional
UAM
CSIC+



**Caracterización
de células solares
orgánicas mediante
espectroscopia
de impedancias**

*Marta Navarro
Burgos*

MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2015-2016

Trabajo Fin de Master

**Caracterización de células solares orgánicas mediante
espectroscopia de impedancias**

Autor: Marta Navarro Burgos

Director: Beatriz Romero Herrero

**Colaborador/es: Belén Arredondo Conchillo
Gonzalo del Pozo Melero**

Índice

1. Resumen	3
2. Introducción	4
2.1.Energía solar	5
2.2.Energía solar orgánica	7
2.3.Tipos de células orgánicas.....	7
2.4.Funcionamiento de las células solares orgánicas.....	8
2.5.Parámetros característicos	11
2.6.Ventajas y desventajas.....	13
3.Objetivos	14
3.1.1.Generales	14
3.1.2.Específicos.....	14
4. Metodología	15
4.1.Fabricación y materiales de los dispositivos	15
4.2.Espectroscopia de impedancias	17
4.3.Modelos de corriente alterna (CA)	18
4.3.1.Modelo R-C	18
4.3.2.Modelos R-CPE y 2 R-CPE.....	19
4.3.3.Modelo de línea de transmisión	21
4.3.4.Proceso de caracterización	22
4.3.5.Z-view	23
5. Resultados	24
5.1.Descripción de las muestras	24
5.2.Curvas I-V	25
5.3.Modelos Circuitales utilizados en CA.....	25
5.4.Resultados de espectroscopía de impedancias.....	28
5.4.1.Muestra 1: Fs_OSC.....	28
5.4.2.Muestra 2: Cs_OSC.....	33
5.4.3.Muestra 3: Cp_OSC.....	35
5.4.4.Muestra 1: Fs_LUZ.....	39
5.4.5.Muestra 2: Cs_LUZ	41
5.4.6.Muestra 3: Cp_LUZ.....	42
6. Conclusiones y futuras línea de investigación.....	45
7. Bibliografía.....	47

1. Resumen

La creciente demanda energética, el encarecimiento de las fuentes tradicionales de energía, y el impacto negativo que estas producen sobre el medio ambiente, hace que la sociedad demande nuevas fuentes de energía alternativas capaces de dar respuesta a estos problemas. Surge de esta forma el desarrollo de energías alternativas entre las que destaca de manera considerable la energía solar por ser limpia, económica y prácticamente inagotable.

Tradicionalmente el silicio ha sido el material inorgánico esencial para la fabricación de paneles fotovoltaicos, sin embargo el crecimiento de esta industria hace que el uso de este material sea limitado para abastecer la creciente demanda del mismo. Este hecho obliga a tomar otros caminos que permitan descubrir nuevos materiales capaces de sustituirlo.

El objetivo principal de este trabajo, es la caracterización de células solares fabricadas con materiales orgánicos, capaces de sustituir a los inorgánicos. Esta caracterización se ha realizado con medidas de espectroscopia de impedancia. Gracias a estas medidas se obtiene información acerca del comportamiento dinámico tanto de los materiales empleados en las células solares como en las intercaras entre las distintas capas.

En la fabricación de los dispositivos se han utilizado como novedad unas capas inyectoras de huecos tipo SAM (Self Assembled Materials) formadas, una por FHOPA y otra a partir de CPPA. La capa activa de los dispositivos caracterizados es una mezcla de dos materiales, uno donador y otro aceptor. Como material donador se han utilizado los polímeros P3HT y PBDTTT-CF, como aceptores se han empleado derivados del fullereno PC₆₁BM y PC₇₁BM.

Finalmente, a través del programa Z-view, se ha simulado el comportamiento de las células solares a través de circuitos eléctricos equivalentes. Gracias a ellos, se ha extraído información de los procesos de recombinación y difusión, así como de los parámetros asociados a dichos fenómenos, relacionados con las resistencias y los condensadores del modelo circuital escogido.

2. Introducción

Uno de los retos más importantes que debe enfrentar la humanidad en las próximas décadas será cubrir la creciente demanda energética de manera sostenible y segura. Esta demanda, con el paso de los años, crecerá exponencialmente, como afirma el estudio International Energy Outlook 2016 de EIA (Energy Information Administration), donde se estima que el consumo energético aumentará un 48 % entre 2012 y 2040. El uso total de energía en el mundo incrementará desde 549 mil billones de BTU (unidades térmicas británicas) en 2012 a 629 mil billones de BTU en 2020 y 815 mil billones de BTU en 2040. [1]

En la figura 1 se puede observar el aumento en el consumo total de energía comercializada en los países pertenecientes y no pertenecientes a la OCDE, previsto para los próximos años.

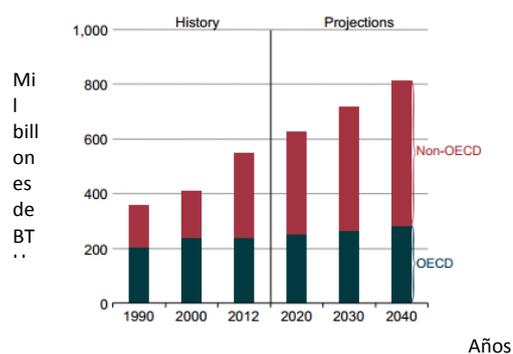


Figura 1: Consumo de Energía mundial en los años 1990-2040 [1]

Durante muchas décadas los combustibles fósiles han sido la principal fuente energética así como el principal motor de la economía mundial. Sin embargo, desde hace ya bastante tiempo, no se han descubierto nuevos yacimientos petrolíferos, relevantes, en la producción mundial, por lo que la Agencia Internacional de la Energía (AIE) señala la necesidad de desarrollar tecnologías que sustituyan el uso del petróleo, ya que para el 2020 se prevé la disminución de su producción convencional. [1]

Tanto la emisión de gases de efecto invernadero como el encarecimiento de las fuentes tradicionales de energía debido a la disminución en las reservas de los combustibles fósiles, constituyen los principales factores que actualmente motivan el desarrollo de fuentes alternativas de energía.

Las energías renovables ofrecen una enorme esperanza para satisfacer las necesidades energéticas en el futuro, ya que contribuyen a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, diversificar el suministro energético y disminuir la dependencia respecto de los mercados —volátiles y poco fiables— de estos combustibles.

Las fuentes de energía renovable podrían cubrir hasta el 80% de la demanda mundial hacia el año 2050, según un informe del Panel Intergubernamental de Cambio Climático de la ONU [2].

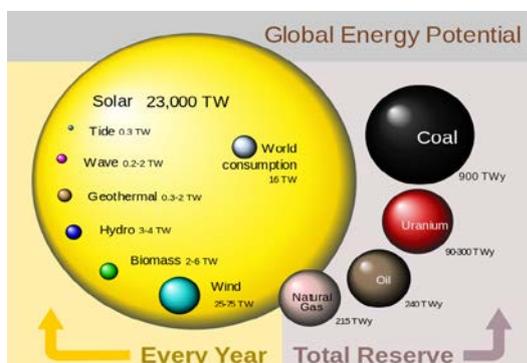
Además, de acuerdo con el Informe de la Situación Mundial de las Energías Renovables 2015 de Ren21, a finales de 2014 las energías renovables representaban el 27,7% de la capacidad generadora de energía del mundo, y son las responsables de generar más de 7.7 millones de puestos de trabajo a nivel global. También afirma que a día de hoy, España es una de los 20 países líderes en esta producción [3].

A fin de no llegar a una situación insostenible, es preciso acudir a fuentes de energía alternativas, lo que ha despertado un gran interés por la energía solar, energía limpia, económica y prácticamente inagotable.

2.1. Energía solar

La energía solar sobrepasa absolutamente las reservas de cualquier otra fuente de energía natural, como se puede apreciar en la figura 2 (a), donde se recoge el valor potencial de extracción de energía anual a partir de recursos naturales.

(a)



(b)

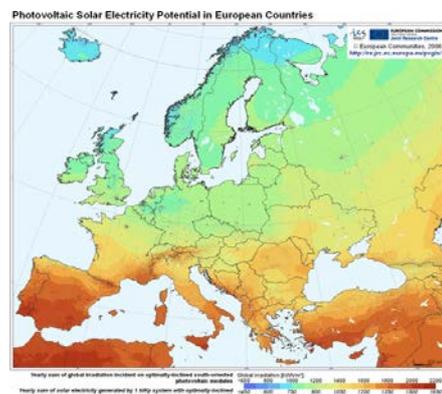


Figura 2: (a) Potencial de energía global [4], (b) Potencia de energía que índice sobre los países europeos [5]

En la figura 2 (b) se observa la potencia de energía por metro cuadrado que incide sobre los países europeos, donde se puede apreciar que España es un firme candidato a liderar los avances en la investigación sobre este tipo de energía ya que, sobre cada metro cuadrado del suelo nacional, inciden al año unos 1500 KW/h de energía [6].

Existen dos conceptos que aprovechan el sol como fuente de energía. Dependiendo del uso que se le dé a esta energía, se puede clasificar en dos grupos; la energía solar térmica y la energía solar fotovoltaica. La diferencia radica en sus distintas formas de almacenamiento y en sus aplicaciones.

Los sistemas fotovoltaicos están basados en la conversión directa de la energía procedente de la radiación solar en energía eléctrica y se realiza a través de la denominada célula solar, que constituye la unidad básica de los paneles solares o fotovoltaicos.

Durante la primera década del siglo XXI, España se situó entre los principales productores mundiales de energía fotovoltaica, ocupando el segundo puesto a nivel mundial en potencia instalada en el año 2008, sólo por detrás de Alemania [7]. Después de esto, diferentes factores causaron el colapso del sector fotovoltaico español, ya que en la actualidad, países como Italia, Japón o China se han colocado en las primeras posiciones detrás de Alemania. Sin embargo, en la actualidad, España desarrolla el Plan de Energías Renovables 2011-2020 que prevé una reactivación del sector fotovoltaico, ya que los objetivos de potencia instalada, para el año 2020 ascienden a un valor de 7250 MW, produciéndose en total un aumento de 3463 MW con respecto a 2010 [8].

Tradicionalmente los paneles fotovoltaicos han sido fabricados con materiales inorgánicos, en su mayoría silicio (Si). La industria del Si ha experimentado una enorme expansión gracias a la utilización de este material en la fabricación de microchips, mercado que ha aumentado de forma exponencial en los últimos años. Consecuentemente, la tecnología encargada de la fabricación de sustratos de silicio ha avanzado de manera continuada, optimizándose el proceso de fabricación y disminuyendo sus costes. Sin embargo, la gran expansión que ha experimentado este mercado está poniendo en peligro la capacidad de abastecer la enorme demanda de obleas de silicio, por lo que en la actualidad se investigan nuevos materiales capaces de sustituir al Si como componente principal de las células solares.

2.2. Energía solar orgánica

Dentro de las tecnologías de fabricación de células fotovoltaicas, en los últimos años, ha despertado gran interés el uso de materiales poliméricos capaces de sustituir al Si en la fabricación de células solares.

En los años 70 el químico japonés Hideki Shirakawa, el físico estadounidense Alan Heeger y el químico estadounidense, de origen neozelandés, Alan MacDiarmid, realizaron estudios en los que se descubrieron propiedades conductoras en cierto tipo de polímeros, hallazgo que les valió el premio nobel en química del año 2000 y que revolucionó la tecnología de los dispositivos electrónicos [9].

Un polímero semiconductor es una macromolécula que presenta unidades repetitivas denominadas monómeros que, a diferencia de los polímeros tradicionales, son altamente conjugados. Estos materiales presentan dentro de su estructura electrones de orbitales π , lo que permite tener cadenas con una alta densidad electrónica deslocalizada, dándole propiedades electrónicas, comparables a las de los semiconductores inorgánicos [10]. A partir de este hallazgo se comienza a producir como prototipo, las primeras celdas solares orgánicas. El uso de estos materiales orgánicos posibilita la generación de células flexibles, ligeras, de bajo coste y con procesos de fabricación más sostenibles. La progresión de esta tecnología ha sido extraordinaria, con incrementos en la eficiencia del 1 al 11,1% en pocos años [11].

2.3. Tipos de células orgánicas

Las primeras y más sencillas células solares orgánicas estaban compuestas por una estructura en la cual el material orgánico de la capa activa es depositado entre dos electrodos metálicos con diferentes funciones de trabajo [12]. La capa activa está formada por un único material, que es el encargado de realizar todo el proceso de generación de fotocorriente. El inconveniente es la baja eficiencia de separación de los portadores de carga debido a la fuerte interacción coulombiana que existe entre ellos en la capa activa. Sólo los electrones excitados cerca de las intercaras con los electrodos son capaces de separarse del hueco generado y producir cargas libres.

Por ello surgen las células solares bicapa. La capa activa de estos dispositivos está formada por dos materiales con distinta afinidad electrónica, de esa forma, uno actuará como donador

y otro como aceptor. Sin embargo, la superficie de contacto entre el material donador y el aceptor sigue siendo reducida, puesto que solamente en la intercara es posible la separación de los portadores de carga, quedando la mayor parte del volumen desaprovechado.

Con el fin de aumentar la superficie de contacto de las células bicapa se desarrolla la primera célula solar conocida como Bulk Heterojunction (BHJ). La capa activa de estas células está compuesta por una mezcla homogénea de los dos materiales, aceptor y donador. Con ello se consigue maximizar la superficie de intercara entre ambos materiales y por ello son las más desarrolladas en la actualidad [13].

2.4. Funcionamiento de las células solares orgánicas

En la actualidad, las células BHJ basadas en mezcla del polímero conjugado por Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) y el derivado del fullereno, Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), conocida como las estándar, son las más populares debido a las altas eficiencias obtenidas (en torno al 7% [14]) y a su bajo coste, por lo que se procederá a explicar el funcionamiento de éstas.

En la estructura de una célula solar orgánica se pueden diferenciar los siguientes elementos fundamentales.

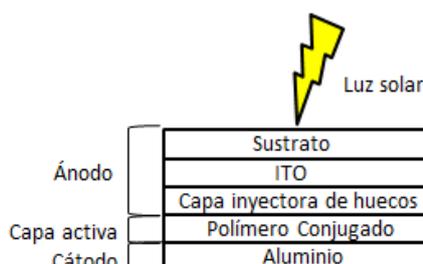


Figura 3: Estructura célula solar orgánica

El sustrato es el primer obstáculo con el que se encuentra la luz. Es recomendable que éste sea vidrio o un material transparente debido a su casi nula absorción en la zona visible del espectro.

El ánodo se deposita en el sustrato. El material más utilizado como ánodo es el óxido de estaño indio (ITO) debido a su elevada conductividad eléctrica y a su escasa absorción en el espectro visible [15].

A continuación se encuentra la capa transportadora de huecos, que reduce la probabilidad de cortocircuito, mejora la conductividad del ánodo, ayuda a evitar recombinaciones en él, mejorando así la eficacia en la recolección de huecos.

La capa activa está constituida por un polímero conjugado, que consta de un material donador capaz de arrancar fácilmente un electrón de la molécula y un material aceptor con alta capacidad para aceptar electrones [16].

En la última capa se encuentra el cátodo, que suele estar formado por aluminio ya que tiene una reducida función de extracción de electrones y sin embargo tiene una alta conductividad eléctrica [17].

A continuación se explicará detalladamente el mecanismo de las células solares.

Los fotones que inciden sobre el dispositivo deben ser capaces de alcanzar la capa activa donde es posible que un fotón excite un electrón.

En primer lugar, la luz se encuentra con el ánodo. A continuación, llega a la capa activa, donde el material orgánico se encargará de absorber los fotones y generar cargas. Es importante que los espectros de absorción de los materiales utilizados no presenten solapamiento entre ellos para así aumentar el rango de absorción del dispositivo.

En los materiales orgánicos, los electrones se agrupan en dos niveles energéticos. El nivel energético donde se encuentran los electrones de mayor energía se denomina HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el nivel para los electrones excitados LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La diferencia de energía entre ambos niveles se conoce como “energía del gap (E_G)”. Los fotones serán absorbidos por este material orgánico cuando su energía supere o al menos sea igual a la E_G . Por cada fotón absorbido, un electrón promociona desde el estado HOMO al LUMO (si la energía es muy alta podrían llegar a promocionar varios).

Cuando un electrón (e^-) promociona a un nivel de mayor energía, éste deja tras de sí un hueco, con carga igual pero de signo opuesto al e^- . Dada la atracción coulombiana que sufren las cargas opuestas, éstas permanecen ligadas entre sí formando el excitón, y tiene una carga eléctrica de valor cero. A diferencia de los materiales inorgánicos, en los orgánicos es necesario aplicar una energía externa para poder llegar a la separación del

excitón. La energía de unión de excitón en dispositivos orgánicos de BHJ se encuentra en torno a 0,3 eV [18].

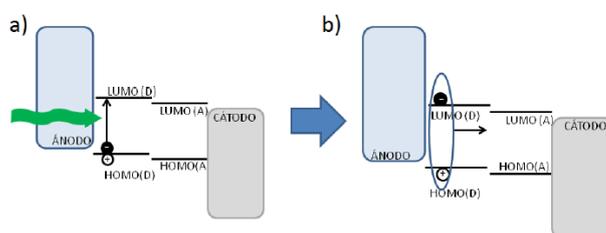


Figura 4: (a) Acoplamiento y absorción de un fotón (b) formación del excitón [18]

Como el excitón tiene una carga eléctrica nula, no se ve afectado por los campos eléctricos que tienen lugar en el interior del dispositivo, por lo que su movimiento es debido a la difusión. Este excitón tiene que alcanzar la intercara existente entre el material donador y el aceptor para poder separar el e^- del hueco. El tiempo durante el cual el excitón puede permanecer en el polímero viene limitado por la probabilidad de que el e^- excitado encuentre un hueco en el nivel HOMO y vuelva a decaer a su estado relajado. Este proceso de recombinación es perjudicial a la hora de realizar una extracción eficiente de las cargas libres.

Antes de que el par electrón-hueco se recombine, recorre una distancia a lo largo de la capa activa. Este parámetro tiene una gran importancia y recibe el nombre de “longitud de difusión del excitón”. Para que no se produzca la recombinación, los materiales de la capa activa deben ofrecer la mayor superficie de contacto posible, ya que si ésta se produjese se limitaría la generación de fotocorriente en este tipo de dispositivos.

Cuando el excitón alcanza la intercara donador-aceptor se produce la transferencia de cargas entre ambos materiales. Para que tenga lugar la disociación del excitón es necesario que la diferencia de energía entre los niveles sea mayor que la energía de enlace del excitón.

Si el excitón se forma en el material donador, para que éste se disocie, el electrón debe transferirse desde el nivel LUMO del donador al nivel LUMO del aceptor, mientras que el hueco permanece en el HOMO del donador. Por lo que el donador será el encargado de transportar el hueco hacia el ánodo mientras que el aceptor transportará el electrón hacia el cátodo. Si por el contrario el excitón se genera en el aceptor, la transferencia del hueco se producirá desde el HOMO del aceptor hacia el HOMO del donador.

Una vez que el excitón se ha separado, las cargas resultantes se comportan como cargas libres y pueden viajar a través de la capa activa. La movilidad de los portadores en los dos materiales, es un factor importante en esta etapa, ya que una gran diferencia, puede generar una diferencia de densidad entre ambos, lo que afecta negativamente a la eficiencia del dispositivo.

Finalmente las cargas libres (e^- y hueco) alcanzan los electrodos (cátodo y ánodo) contribuyendo a la fotocorriente generada por la célula.

2.5. Parámetros característicos

A continuación se describirán los parámetros necesarios para la caracterización de una célula solar orgánica:

I. Curva corriente-voltaje (I-V)

La curva corriente-voltaje (I-V) bajo iluminación es la característica principal para la caracterización de células fotovoltaicas. Las células solares se estudian, principalmente, en el cuarto cuadrante, donde el voltaje aplicado (V) es positivo y la corriente de medida (I) es negativa. En esta zona la potencia obtenida (P) es negativa, lo que indica que el dispositivo está entregando potencia en lugar de consumirla.

$$P = I \times V \text{ Ec. 1: Potencia}$$

A partir de esta curva, se pueden obtener los parámetros que definirán el comportamiento del dispositivo: corriente de cortocircuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de forma (FF) y eficiencia (η).

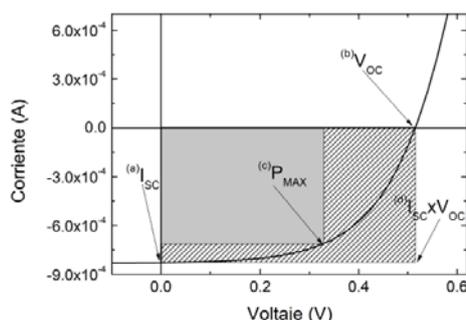


Figura 5: Curva I-V bajo iluminación

II. Voltaje de circuito abierto (V_{oc})

Se define como el voltaje aplicado en el dispositivo cuando la corriente extraída es cero. (punto (b) en la figura 6).

III. Corriente de cortocircuito (I_{sc})

Es la corriente que circula por el circuito cuando el voltaje aplicado sobre él es nulo. En la figura 6 el punto (a) refleja un valor de I_{sc} de $-0,7\text{mA}$, donde la curva de iluminación se cruza con el eje de ordenadas. Este parámetro se determina mediante la cantidad de fotones que son absorbidos en la capa activa y por el número de excitones que han conseguido disociarse y posteriormente se han extraído en forma de corriente.

IV. Potencia máxima

Es el punto donde el módulo del producto entre la corriente y el voltaje es máximo. La ecuación es la siguiente:

$$P_{MAX} = I_{PP} \times V_{PP} \quad \text{Ec. 2: Potencia máxima}$$

V. Factor de forma (FF)

Es el cociente entre la potencia máxima generada por el dispositivo y el producto de I_{sc} y V_{oc} .

$$FF = \frac{P_{MAX}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad \text{Ec. 3: Factor de forma}$$

El FF es una medida en cuadratura de la curva I-V y puede adoptar valores entre 0 y 1. Cuanto mayor es el FF, más cuadrada será la curva I-V y por lo tanto mayor será la potencia entregada al circuito externo, aumentando la eficiencia del dispositivo.

VI. Eficiencia

Es el parámetro principal de caracterización. Cuanto mayor sea éste, mejor será la célula solar. Adopta la siguiente expresión;

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_0} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_0} \text{ Ec. 4: Eficiencia}$$

Donde P_0 es la potencia de luz que incide sobre el dispositivo.

2.6. Ventajas y desventajas

Algunas de las ventajas que presentan los dispositivos orgánicos frente a los dispositivos inorgánicos son:

- Mayor coeficiente de absorción, lo que se traduce en utilizar una menor cantidad de material para la fabricación, obteniendo dispositivos más ligeros.
- Dispositivos más flexibles y/o transparentes, gracias a las propiedades mecánicas de los materiales orgánicos.
- Disminución de los costes de producción, ya que se utiliza una menor cantidad de material y los procesos de producción no requieren altas temperaturas ni presiones por lo que se consumirá menor energía.
- Capacidad de modificar propiedades químicas durante la síntesis de los materiales utilizados, haciendo posible variar propiedades electro-ópticas de los dispositivos, de esta forma se personalizan los materiales en función de las necesidades del producto

Sin embargo, frente a estas ventajas encontramos inconvenientes a la hora de utilizar estos materiales como;

- Degradación de los materiales orgánicos en condiciones ambientales, por lo que es necesario el encapsulamiento de los dispositivos, lo que conlleva mayor peso y tamaño.
- Menor eficiencia de las células orgánicas frente a las inorgánicas.
- Aumento del coste inicial en la producción de dispositivos orgánicos, ya que se han de amortizar los altos costes que supone la síntesis de nuevos materiales durante el proceso de investigación.

3. Objetivos

3.1.1. Generales

El objetivo fundamental de este trabajo es el estudio de los procesos dinámicos, la caracterización y comparación de las células solares orgánicas fabricadas con diferentes capas inyectoras de huecos y capas activas, mediante la utilización de la técnica de espectroscopia de impedancias.

Además de este objetivo general, a lo largo del trabajo se han ido resolviendo objetivos más específicos los cuales se detallarán a continuación.

3.1.2. Específicos

- Elección de un modelo circuital adecuado, para poder simular las impedancias de las células solares y poder así ajustar con él los datos experimentales. Para ello se utilizará el programa Zview capaz de ajustar las curvas obtenidas experimentalmente al modelo elegido.
- Una vez modelado, se realizará la comparación entre los diferentes parámetros obtenidos en los distintos tipos de iluminación a los que han sido sometidas las diferentes células solares a analizar.
- Obtención de información sobre el tiempo de recombinación y de difusión de los portadores.
- Cálculo de la permitividad, la densidad de aceptores y el voltaje interno de las capas activas de los dispositivos a analizar, a través de la ecuación de Mott-Schottky, para realizar la comparación de las diferentes capas activas.

4. Metodología

En este apartado se explicaran los procesos y materiales de fabricación de las células a analizar, así como las técnicas de caracterización que han sido utilizadas a lo largo del proyecto y los diferentes modelos circuitales escogidos para simular cada célula.

4.1. Fabricación y materiales de los dispositivos

Las células solares orgánicas caracterizadas en este trabajo han sido fabricadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMAB-CSIC). Las células son de tipo BHJ. Los materiales utilizados en las capas de las células, son los siguientes:

Ánodo: El ánodo del dispositivo es el encargado de la extracción de los huecos generados y su consiguiente extracción del dispositivo. Las principales características que debe cumplir el ánodo son:

- Alta transparencia en el rango visible de la luz ya que ésta entra en el dispositivo a través del ánodo (estructura estándar).
- Alta conductividad de huecos puesto que es el encargado de la recolección de los portadores de carga positiva.
- Alta función de trabajo para facilitar la extracción de huecos.

El material escogido como ánodo ha sido el óxido de estaño indio (ITO), depositado sobre un sustrato de vidrio. La absorción del ITO como la del vidrio está únicamente restringidas al rango de luz UV, por lo que el primer requisito se cumple para ambos materiales. Además el ITO posee una alta conductividad eléctrica, y función de trabajo lo que garantiza la extracción eficiente de los huecos.

Capa transportadora de huecos: El material de la capa transportadora se variará en el presente trabajo. El principal inconveniente del material estándar PEDOT:PSS es que en contacto con el ITO adquiere un fuerte carácter ácido, incrementando así la degradación de los dispositivos, por lo que se ha querido utilizar materiales nuevos capaces de sustituirlo.

Como capas transportadoras se utilizarán monocapas o películas autoensambladas (SAM, *Self assembled monolayer*), que se organizan espontáneamente dando lugar a estructuras

cristalinas o semicristalinas [19]. De esta manera se conseguirán materiales nanoestructurados capaces de reorganizarse ellos mismos en estructuras semicristalinas.

Se usarán dos tipos de capas SAM: 3,3,4,4,5,5, 6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctylphosphon (FHOPA) y 4-cyanophenyl phosphonic acid (CPPA). Se introducirán al dispositivo mediante inmersión en una disolución de 1mM de etanol después de limpiar el sustrato mediante ultrasonidos durante 15' en acetona, 1' en etanol y 30' en UV plasma.

Se han utilizado estos materiales ya que facilitan de manera óptima la extracción de huecos de la capa activa. La absorción de esta capa es prácticamente nula en el espectro visible, por lo que no conlleva pérdidas significativas de eficiencia [20].

Otra ventaja que aporta el uso de estos materiales es la reducción de la rugosidad de la capa de ITO, mejorando la intercara con la capa activa y ayudando a reducir cortocircuitos.

Capa activa: En este trabajo se han utilizado dos materiales activos. En primer lugar, como material donador, se ha utilizado el PBDTTT-CF(poly[4,8-bis-substituted-benzo[1,2-b:4,5-b0]dithiophene-2,6-diyl-alt-4-substituted-thieno[3, 4-b]thio- phene-2,6-diyl] y como material aceptor el PC₇₁BM.(Phenyl-C71-Butyric-Acid-Methyl Ester).

El otro material activo que se ha utilizado es la mezcla estándar (explicado en la introducción), consta de P3HT como material donador y PC₆₁BM como material aceptor.

Se han escogido estos materiales como capa activa, debido a que su Voc comparado con otros materiales es elevado, lo que conlleva a la obtención de altas eficiencias. Para la mezcla PBDTTT-CF: PC₇₁BM: el Voc es equivalente a 0,76, mientras que para la mezcla P3HT:PC₆₁BM es 0,66 V, obteniéndose con ellos eficiencias de 7,73 % y 5,2 % respectivamente [21].

Como disolvente se ha utilizado en ambas capas activas clorobenceno. Además se ha añadido un 3% en volumen de 1,8 diioctano como aditivo, el cual ayuda a mejorar la morfología y la eficiencia en este tipo de células (BHJ).

Cátodo: El material utilizado para el cátodo debe reunir dos cualidades indispensables;

- Baja función de trabajo para la extracción de electrones.
- Alta conductividad eléctrica.

El material escogido ha sido el Aluminio, ya que reúne las dos cualidades y por ser además un material barato.

La deposición de esta capa se realizó mediante un proceso de evaporación. Para mejorar las características de los dispositivos se introducirá una capa intermedia de LiF de 0,7 nm sobre una de 200nm de Al, con el fin de mejorar la intercara entre el metal y la capa activa. Algunos autores apuntan que los iones de Li^+ pueden actuar además como dopaje del PCBM aumentando su conductividad [22].

En la siguiente figura se puede observar la estructura de las células solares utilizadas en este trabajo:

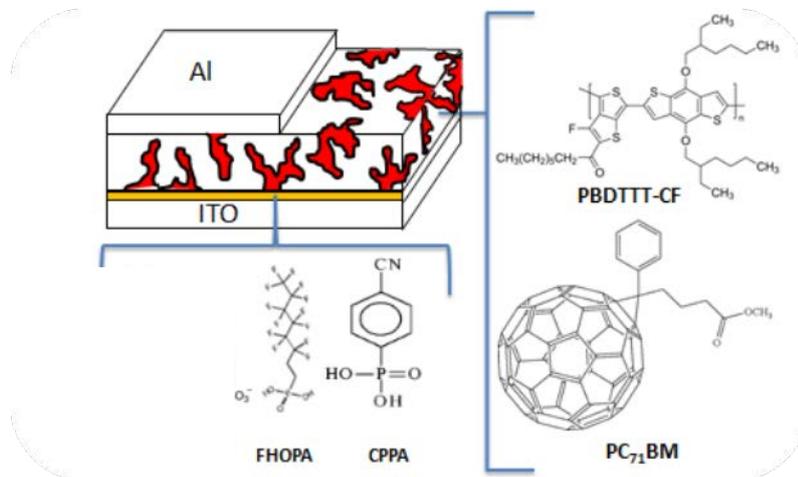


Figura 6: Estructura de las células solares orgánicas con material activo: PBDTTT-CF:PC₇₁BM

4.2. Espectroscopia de impedancias

La Espectroscopia de Impedancias (IS) consiste en aplicar un voltaje DC (corriente directa) y superpuesto a éste un voltaje de pequeña señal que varía sinusoidalmente con el tiempo (Corriente alterna, AC). La impedancia se definirá como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. Haciendo un estudio de ésta en función de la frecuencia se extraerá información de los procesos de recombinación y difusión de los portadores, así como de los parámetros asociados a dichos fenómenos [23].

La impedancia de un dispositivo es un número complejo dependiente de la frecuencia de la señal (j) como se puede observar en la siguiente ecuación:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}' + j\mathbf{Z}'' \quad \text{Ec. 5: Impedancia de un dispositivo}$$

La componente real (Z') aporta información sobre la resistividad (facilidad que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica) mientras que la componente imaginaria (Z'') indica el desfase entre la corriente y el voltaje, la reactancia (oposición ofrecida al paso de la corriente alterna por condensadores e inductores). [24]

Para representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de los ensayos realizados de IS, se han utilizado los Diagramas de Nyquist o Cole-Cole. En éstos, se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). La información que se obtiene de este tipo de diagramas es la forma que adoptan los espectros.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo circuital apropiado que se ajuste a los datos experimentales.

En este trabajo se ha realizado un estudio de la impedancia en función de la frecuencia con el que se ha podido extraer información de los procesos de recombinación y difusión de los portadores, así como de los parámetros asociados a dichos fenómenos. Dichos parámetros están relacionados con las resistencias y los condensadores del modelo circuital.

4.3. Modelos de corriente alterna (CA)

Los modelos circuitales se utilizan para conocer cómo se comportan los dispositivos desde un punto de vista eléctrico, simulando el comportamiento de éstos a partir de la utilización de elementos eléctricos sencillos como pueden ser condensadores, resistencias, etc...

En este proyecto se han utilizado modelos de corriente alterna para comprender el comportamiento de las células analizadas.

4.3.1. Modelo R-C

Es el modelo más sencillo, está compuesto por una resistencia en paralelo con un condensador. El diagrama Cole-Cole descrito por este modelo es un semicírculo perfecto.

El valor de la resistencia se corresponde con el diámetro del círculo y el producto de la resistencia por la capacidad del condensador, proporciona el valor del tiempo de recombinación de los portadores, o lo que es lo mismo, el tiempo de vida ($\tau = R_1 \cdot C_1$).

Este modelo se puede complementar con una resistencia (R_s) adicional que tiene en cuenta el comportamiento no ideal de los contactos con las intercaras y que modificará el diagrama desplazando el semicírculo horizontalmente hacia la derecha.

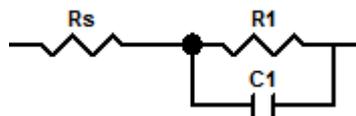


Figura 7: Modelo R-C

4.3.2. Modelos R-CPE y 2 R-CPE

Este modelo será utilizado cuando el diagrama cole-cole no sea un semicírculo perfecto, sino que se encuentre algo achatado. Este modelo, está formado por una resistencia con un elemento de fase constante en paralelo (CPE). El CPE (*Constant- Phase Element*) es un elemento que se utiliza para corregir las no homogeneidades de los dispositivos tales como la rugosidad y las porosidades de la superficie o la corriente en la superficie del electrodo [25].

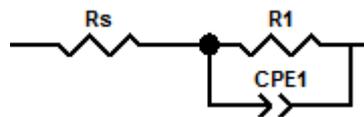


Figura 8: Modelo para impedancia R-CPE

La impedancia del CPE está caracterizada por dos parámetros CPE_P y CPE_T siendo la expresión analítica la siguiente:

$$Z(CPE) = \frac{1}{(j\omega)^{CPE_P} CPE_T} \text{ Ec. 6: Impedancia del CPE}$$

Donde j es unidad imaginaria, ω es la frecuencia angular ($2\pi \cdot f$), y CPE_T representa la capacitancia. El parámetro CPE_P puede adoptar valores entre -1 y 1 y así poder actuar de diferente manera. En el caso de que CPE_P sea igual -1 actuará como una inductancia, si su

valor es cero actuará como una resistencia y si por el contrario su valor es de 1 actuará como un condensador. En nuestro caso, como se verá más adelante, el valor de CPEp será cercano a 1 por lo que el elemento se comporta como un condensador no ideal.

Recientemente, muchos autores han empleado el CPE para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones, adsorción de inhibidores o formación de capas porosas [26].

La impedancia equivalente de este modelo viene dada por la siguiente expresión:

$$Z(R - CPE) = R_s + \frac{R_1}{1 + R_1(j\omega)^{CPEp}CPE_T} \text{ Ec. 7: Impedancia equivalente en R-CPE}$$

Por otro lado, cuando en el diagrama Cole-Cole se ven representados dos semicírculos se pueden modelar con dos circuitos R-CPE, como se muestra a continuación.

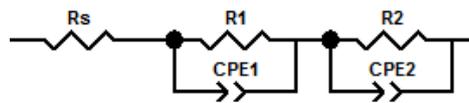


Figura 9: Circuito equivalente a dos R-CPE

La impedancia en este tipo de circuito se corresponde con la siguiente ecuación;

Ecuación 8: Impedancia equivalente en un circuito de dos R-CPEs

$$Z(2R - CPEs) = R_s + \frac{R_1}{1 + R_1(j\omega)^{CPEp1}CPE_{T1}} + \frac{R_2}{1 + R_2(j\omega)^{CPEp2}CPE_{T2}}$$

El primer semicírculo que aparece a altas frecuencias está asociado a la difusión de los portadores, por lo que se podrá calcular a partir de él el tiempo de difusión de los portadores, que le corresponde la siguiente ecuación:

$$\tau_d = R_1 \cdot CPE_1 \text{ Ec. 9: Tiempo de difusión de los portadores}$$

Mientras que del semicírculo que se encuentra a bajas frecuencias se pueden obtener valores acerca de los procesos de recombinación de los portadores, como el tiempo de recombinación que responde a la siguiente ecuación:

$$\tau_r = R_2 \cdot CPE_2 \quad \text{Ec. 10: Tiempo de recombinación de los portadores}$$

4.3.3. Modelo de línea de transmisión

Este modelo es más complejo en cuanto a la comprensión del mecanismo difusión-recombinación en las células solares orgánicas.

Este circuito (Figura 10 (a)) fue propuesto por J. Bisquert [27] en el que tuvo en cuenta los mecanismos de difusión-recombinación asociados con la respuesta de la carga en la capa activa. Los parámetros circuitales se asocian a procesos físicos: transporte de electrones (τ_t), recombinación (τ_{rec}) y la capacidad química (C_{μ}).

La impedancia de este circuito viene dada por la siguiente ecuación [27].

$$z = \sqrt{\frac{R_t R_{REC}}{1 + j\omega / \omega_{REC}} \cdot \coth \left[\frac{\sqrt{\omega_{REC}}}{\omega_d} \cdot \sqrt{1 + \frac{j\omega}{\omega_{REC}}} \right]} \quad \text{Ec.11}$$

Comparando estas resistencias con las del circuito de la Figura 13 (a) se puede afirmar que;

$\tau_t = R_t / e$ y $\tau_{rec} = R_{rec} / e$, donde es e el espesor de la capa activa.

$\omega_d = 1 / R_t C_{\mu}$, es la frecuencia efectiva de difusión y $\omega_{rec} = 1 / R_{rec} C_{\mu}$, es la frecuencia efectiva de recombinación. Además al igual que ocurría con las resistencias, $C_{\mu} = C_{\mu} \cdot e$ y está asociada al exceso de cargas en la capa activa.

Este circuito modela los mecanismos de difusión a altas frecuencias utilizando la resistencia de difusión R_t y los procesos de recombinación a bajas frecuencias mediante la resistencia R_{rec} . Los tiempos de difusión y de recombinación están definidos como los inversos de las frecuencias angulares correspondientes; $\tau_d = 1 / \omega_d$ y $\tau_{rec} = 1 / \omega_{rec}$

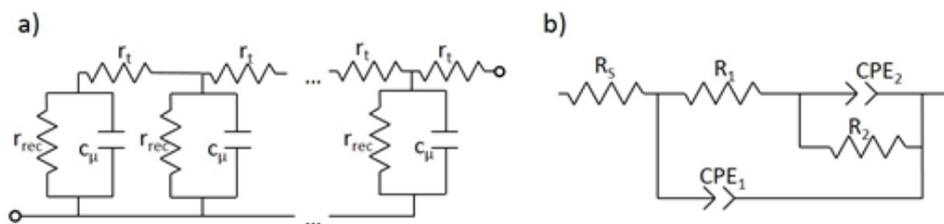


Figura 10. (a) Modelo de línea transmisión por J.Bisquert (b) Modelo simplificado por García-Belmonte

Los mismos autores proponen el circuito básico más sencillo de la Figura 10 (b) [28]. Este modelo considera el elemento CPE_1 como la capacidad geométrica de la célula,

representando R_1 la difusión y transporte de los electrones, R_2 la recombinación de las cargas y el segundo elemento CPE_2 la capacidad química del dispositivo. Este último modelo más sencillo es que se utilizará en el presente trabajo.

Este modelo será utilizado cuando en el diagrama Cole-Cole muestre a altas frecuencias un comportamiento lineal (recta de pendiente 45°).

Existen otros modelos alternativos más o menos complejos dependiendo de distintas particularidades en las células solares orgánicas, pero los nombrados son los más utilizados.

4.3.4. Proceso de caracterización

Las medidas de impedancia en AC de los dispositivos se realizaron en el departamento de Tecnología Electrónica de la Universidad Carlos III de Madrid. Para ello se utilizó un analizador de impedancia Solatron 1260, capaz de calcular el valor de impedancia correspondiente para cada frecuencia.

En estas medidas se aplica un voltaje sinusoidal de 20 mV (señal alterna) superpuesto a un nivel de continua (voltaje de polarización, V_0). Se llevaron a cabo medidas para frecuencias entre 1 Hz y 1 MHz, variando el valor de V_0 entre -1V y 2V (dependiendo de las muestras analizadas). La amplitud de la señal alterna se mantiene constante a 100 mV para asegurar la respuesta lineal de la impedancia. En las siguientes figuras se pueden observar el equipo utilizado.



Figura 11: Equipos utilizados para las medidas de impedancia en AC. (a) Analizador Solatron 1260 (b) ESA Agilent EXA N9019A

Las medidas de impedancia se han realizado en condiciones de oscuridad y bajo iluminación. Para las medidas bajo iluminación se ha utilizado un LED de color rojo ya que los materiales de la capa activa de los dispositivos presentan un máximo de absorción en torno a este color.

4.3.5. Z-view

Para simular los resultados obtenidos con la técnica de Espectroscopia de Impedancia, se ha utilizado el software Z-view.

Este software es capaz de analizar y ajustar los espectros obtenidos utilizando modelos circuitales equivalentes ya creados por el mismo programa, o bien definidos por el usuario. Tras la elección del modelo que mejor se ajuste a los datos experimentales, el software será capaz de ajustar las curvas experimentales al modelo escogido y así poder tener información de los parámetros circuitales.

Dependiendo del modelo al que se ajusten los datos experimentales se pueden extraer diferentes parámetros.

5. Resultados

5.1. Descripción de las muestras

Como se ha mencionado anteriormente, las células que se van a analizar en este trabajo, han sido fabricadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC).

En total se van a caracterizar tres muestras. La muestra 1, formada por la capa inyectora de huecos SAM de FHOPA y la capa activa estándar P3HT:PC₆₁BM (s), que fue medida tanto en oscuridad (OSC) como en iluminación (LUZ), por ello recibirán el nombre de Fs_OSC y Fs_LUZ, respectivamente. La muestra 2, será la formada por la SAM de CPPA y la capa activa estándar (s), también fueron medidas en oscuridad y en iluminación, por lo que se le llamará Cs_OSC y Cs_LUZ respectivamente. La muestra 3 también está formada por la capa SAM de CPPA, pero la capa activa será el polímero conjugado PBDTTT-CF:PC₇₁BM por lo que recibirá el nombre de Cp_OSC y Cp_LUZ ya que también fueron medidas en oscuridad y en iluminación.

En la siguiente tabla se pueden observar las diferentes muestras analizadas, el tipo de iluminación que se ha utilizado en las medidas, así como el circuito equivalente que se ha empleado para simular su comportamiento.

Las dimensiones de todos los dispositivos son las mismas, un área (A) de $A=0,105\text{cm}^2$ con un espesor (e) de la capa activa de $e=200\text{nm}$.

Tabla 1: Tabla resumen de todas las muestras analizadas

	Muestra 1 Fs_OSC	Muestra 2 Cs_OSC	Muestra 3 Cp_OSC	Muestra 1 Fs_LUZ	Muestra 2 Cs_LUZ	Muestra 3 Cp_LUZ
Capa Inyectora	FHOPA (F)	CPPA (C)	CPPA (C)	FHOPA (F)	CPPA (C)	CPPA (C)
Material activo	P3HT:PC ₆₁ BM (s)	P3HT:PC ₆₁ BM (s)	PBDTTT-CF:PC ₇₁ BM (p)	P3HT:PC ₆₁ BM (s)	P3HT:PC ₆₁ BM (s)	PBDTTT-CF:PC ₇₁ BM (p)
Iluminación	Oscuridad	Oscuridad	Oscuridad	LUZ	LUZ	LUZ
Modelo circuital	RCPE + Modelo de Bisquert	R-CPE + Modelo de Bisquert	R-CPE + Modelo de Bisquert	R-CPE + Modelo de Bisquert	R-CPE + Modelo de Bisquert	2 R-CPE

5.2. Curvas I-V

Las curvas I-V de los dispositivos fueron proporcionadas por ICMAB-CSIC obteniendo la siguiente forma:

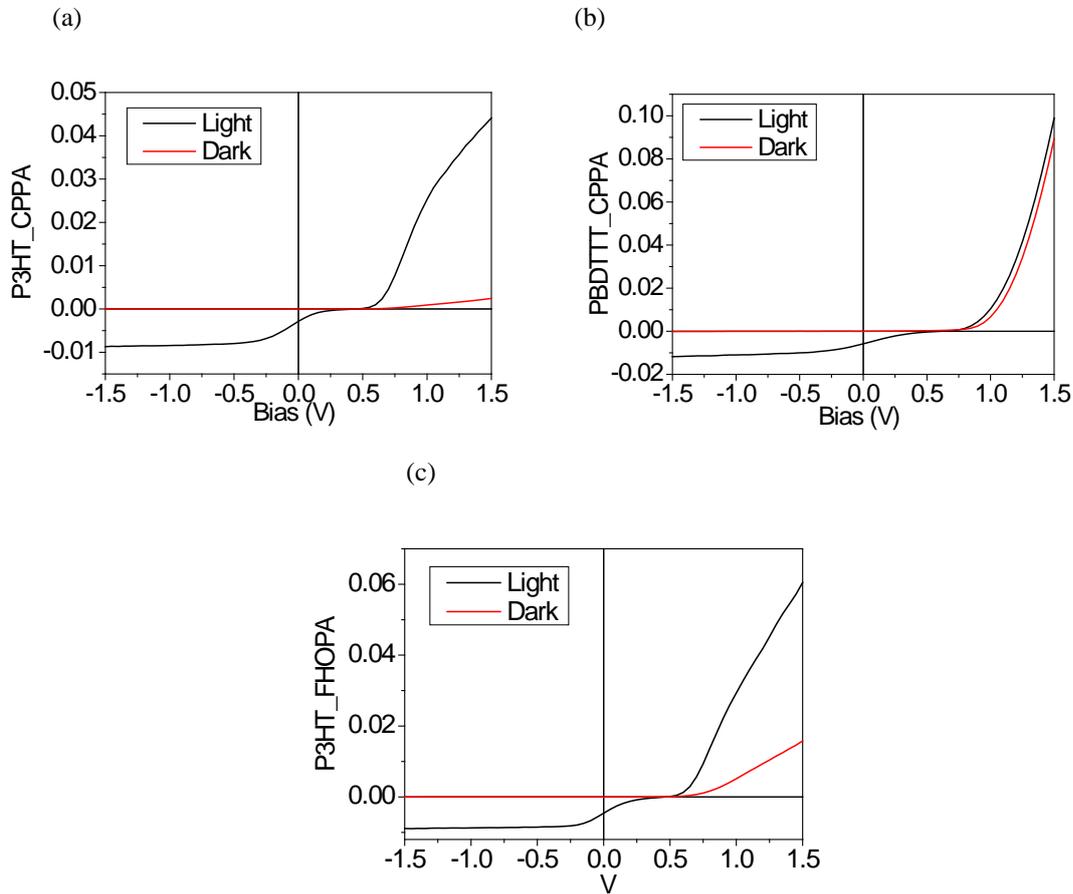


Figura 12: Curva I-V (a) Cs_LUZ y Cs_OSC (b) Cp_LUZ y Cp_OCS (c) Fs_LUZ y Fs_OSC

Como se puede observar las curvas I-V medidas en iluminación presentan un cambio de convexidad en el cuarto cuadrante que empeora el funcionamiento de las células, al disminuir tanto el factor de forma (FF), como la eficiencia de los dispositivos. Este cambio en la convexidad, conocido como kink o forma en S [29] no es reproducible con modelos circuitales sencillos de un diodo, por lo que es necesario recurrir a circuitos más complejos.

5.3. Modelos Circuitales utilizados en CA.

Como se ha comentado en la metodología existen diferentes modelos en la literatura para simular la respuesta en CA de células solares orgánicas.

En este trabajo se han utilizado tres tipos de modelos, el modelo de Bisquert combinado con un R-CPE, al que se llamará modelo completo (figura 13), y otros dos modelos que derivan, tras realizar ciertas simplificaciones, del modelo completo; dos R-CPE (figura 14) y un R-CPE (figura 15).

De las medidas de impedancia es posible obtener parámetros relacionados con la dinámica de los portadores en los materiales de la capa activa, así como información de las intercaras orgánico/metal. El valor de la resistencia asociada a la corriente de recombinación así como la capacidad del material se puede extraer de los ajustes realizados con el modelo R-CPE. Al emplear modelos más complejos (dos R-CPE o modelo de Bisquert) se puede extraer además información sobre los fenómenos de difusión que se observan a altas frecuencias.

A partir de los parámetros circuitales extraídos en oscuridad obtendremos el valor de la permitividad relativa (ϵ) el potencial de contacto (V_{bi}) y la densidad de aceptores (N_A), de la mezcla usada como capa activa.

Para las curvas más complejas se ha utilizado el modelo circuital completo. Tanto el modelo de Bisquert como el de un R-CPE reproducen la forma de un semicírculo achatado del diagrama Cole-Cole. La particularidad del circuito de Bisquert frente al sencillo de un R-CPE es la capacidad de reproducir el comportamiento encontrado en algunos dispositivos a altas frecuencias en los que el diagrama Cole-Cole toma la forma de una línea recta con pendiente cercana a uno.

A continuación se explicarán los parámetros obtenidos a través de este modelo que se representa con el siguiente circuito.

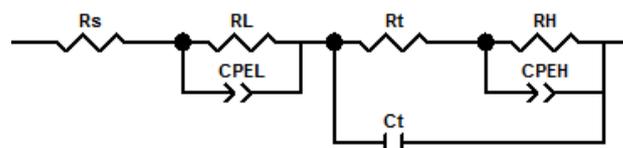


Figura 13: Modelo completo formado por un R-CPE y el modelo de Bisquert

La primera resistencia R_s , es la que tiene en cuenta el efecto resistivo de los cables y contactos. R_L y CPEL son parámetros relacionados con los procesos de recombinación a bajas frecuencias, mientras que R_t y CPEH son parámetros asociados a los mecanismos de

transporte (difusión), encontrados a altas frecuencias. Como se comentó en la metodología, la impedancia del CPE está caracterizada por dos parámetros CPE_P y CPE_T , por lo que la impedancia de CPEL estará caracterizada por $CPEL_P$ y $CPEL_T$, mientras que la de CPEH, por $CPEH_P$ y $CPEH_T$. En todos los modelos $CPEL_P$ y $CPEH_P$, tendrá un valor muy próximo a 1, comportándose como un condensador no ideal (explicado en metodología). Además se encuentra otra resistencia R_H , a altas frecuencias, que modela la capa inyectora de huecos, y que es la responsable del mal funcionamiento del dispositivo. La C_t es la capacidad geométrica.

Cuando los espectros adoptan formas más sencillas se ha utilizado el mismo modelo descrito anteriormente pero realizando sobre éste ciertas simplificaciones, dando lugar a los siguientes modelos:

- 2 R-CPE: Se ha utilizado dicho modelo cuando el espectro adopta la forma de dos semicírculos achatados.

Cuando R_t (figura 13) adquiere valores muy pequeños es posible despreciarla y por lo tanto el modelo completo se simplifica en el siguiente:

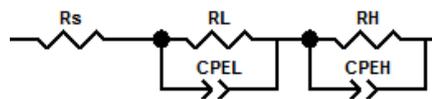


Figura 14: Circuito 2 R-CPE

El primer semicírculo que aparece a bajas frecuencias está asociado a los procesos de recombinación que se modela con R_L y CPEL ($CPEL_P$, $CPEL_T$), mientras que el segundo semicírculo a altas frecuencias está asociado a la capa inyectora de huecos que se modela con R_H y CPEH ($CPEH_P$, $CPEH_T$)

- R-CPE: Se ha utilizado dicho modelo cuando el espectro adopta la forma de un semicírculo achatado.

Cuando R_H (figura14) adquiere valores muy pequeños es posible despreciarla y por lo tanto el modelo de 2 R-CPE se simplifica en el siguiente (figura 15). R_L se corresponde con el diámetro del semicírculo del diagrama Cole-Cole, y junto con CPEL tienen en cuenta los procesos de recombinación de portadores en la capa activa.

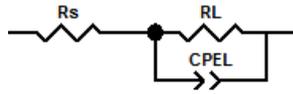


Figura 15: Circuito R-CPE

5.4. Resultados de espectroscopía de impedancias

En este apartado se mostrarán los datos experimentales de la espectroscopía de impedancias de las diferentes muestras, junto con los ajustes de los modelos propuestos a dichos datos.

5.4.1. Muestra 1: Fs_OSC

Este estudio se ha realizado con el dispositivo fabricado con la SAM de FHOPA y la capa activa P3HT:PC₆₁BM (material estándar). Se realizaron medidas en oscuridad a distintos voltajes entre -1,5V y 1V.

Las medidas de impedancia de este dispositivo a bajos voltajes, han sido ajustadas de manera óptima con el modelo sencillo de un R-CPE, particularizando para el caso de un condensador ($CPEL_p=1$). Sin embargo, a altos voltajes los espectros muestran el comportamiento característico de un semicírculo achatado a bajas frecuencias, mientras que a altas se puede observar una línea recta, por lo tanto los ajustes a altos voltajes se han realizado con el modelo completo (modelo de Bisquert+R-CPE).

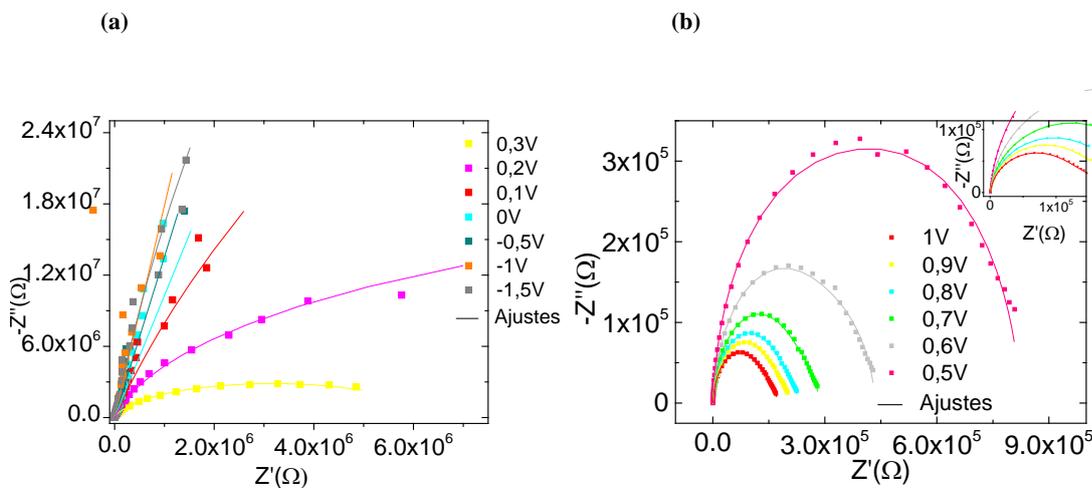


Figura 16: Diagrama Cole-Cole en oscuridad para la muestra con capa inyectora de huecos de FHOPA y capa activa de P3HT:PC₆₁BM (a) a bajos voltajes ajustados con el modelo de un R-CPE (b) a altos voltajes ajustados con el modelo completo

A bajos voltajes, se ha podido calcular parámetros característicos del material de la capa activa, ϵ , N_A y el V_{bi} (*built-in voltage*). Para ello se supone que el dispositivo se comporta como un condensador formado por dos placas paralelas de área A , separadas entre ellas un espesor (e), por lo que su capacidad geométrica estará definida como $C = A\epsilon\epsilon_0/e$, siendo ϵ_0 la permitividad del vacío. Tomando el valor de la capacidad (C_{PEL_T}), a bajos voltaje (en este caso para un voltaje de -1,5V) y el espesor de la capa activa, se ha podido calcular el valor de la permitividad relativa de esta capa (ecuación 12), obteniendo un valore de ϵ (P3HT:PC₆₁BM) = 3,3.

$$\epsilon(\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}) = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} = \frac{2.10^{-9}(\text{F}) \cdot 2.10^{-7}(\text{m})}{1.05 \cdot 10^{-5} \text{m}^2 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \left(\frac{\text{F}}{\text{m}}\right)} = 3,3 \quad \text{Ec. 12. Permitividad relativa}$$

Este valor se encuentra en buen acuerdo con los encontrados en la literatura [30].

La capacidad extraída de los ajustes está relacionada con el voltaje siguiendo la ecuación de Mott-Schottky cuando no hay carga inyectada (ecuación 13), por ello se utilizará la capacidad extraída con el modelo de R-CPE, a bajos voltajes, ya que a estos voltajes, se considera que no hay carga inyectada. La ecuación de Mott-Schottky relaciona la capacidad de una unión de metal-semiconductor con el voltaje aplicado.

$$C^{-2} = \frac{2 \cdot (V_{bi} - V)}{A^2 \cdot q \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_A} \quad \text{Ec. 13. Mott-Schottky}$$

Realizando un ajuste lineal de $C^{-2}(V)$ (Figura 16) se ha obtenido el valor de la densidad de aceptores N_A a partir de la pendiente de la recta (Ec.14), y el voltaje interno del dispositivo a partir de la ordenada en el origen. (Ec.15)

$$m = \frac{-2}{A^2 \cdot q \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_A} \quad \text{Ec. 14}$$

$$b = \frac{2V_{bi}}{A^2 \cdot q \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_A} \quad \text{Ec. 15}$$

De esta forma se obtiene un valor de N_A (P3HT:PC₆₁BM) = $1,79 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, siendo el valor V_{bi} (P3HT:PC₆₁BM) = 0,47 eV. El valor de V_{bi} con el dispositivo estándar es similar al encontrado por otros autores [30].

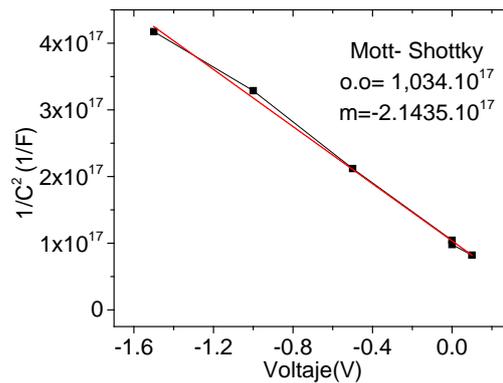


Figura 17: Valor de $1/C^2$ frente a V para la capa activa P3HT:PC₆₁BM y ajuste lineal.

A partir del ajuste realizado a las medidas experimentales de impedancia se ha podido obtener el valor de los parámetros de R_L , R_H , R_t , CPEL (CPEL_T, CPEL_P), CPEH (CPEH_T, CPEH_P) y C_t . En la figura 18 (a) se representan los valores de las resistencias de recombinación, de difusión y la asociada a la capa SAM, mientras que en la figura 18 (b) se representan sus correspondientes capacidades. Para todos los voltajes el valor de R_s está en torno a 50Ω y los de CPEH_P y CPEL_P en torno a 0,93 y 0,91 respectivamente, indicando que la aproximación a un condensador es válida.

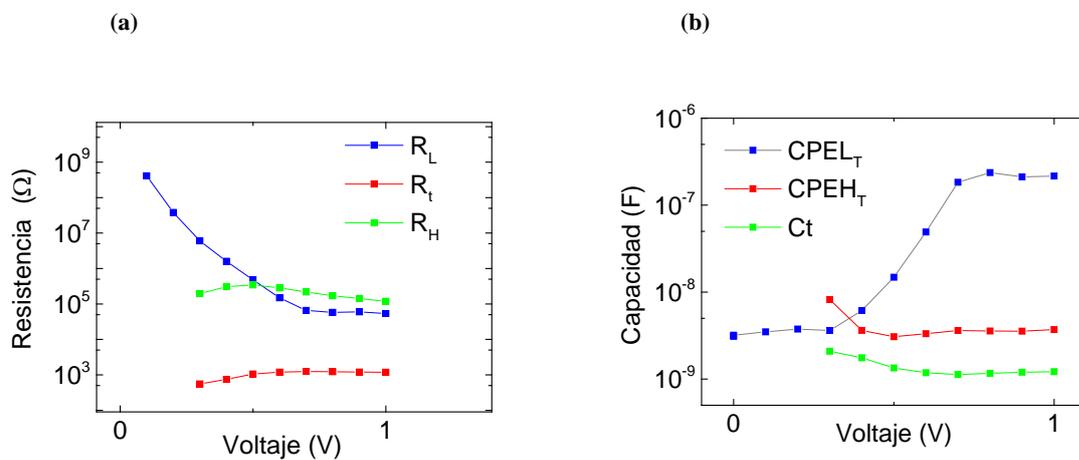


Figura 18: (a) Resistencias y (b) Capacidades para la muestra Fs_OSC en oscuridad

Se puede ver que a voltajes pequeños R_L presenta valores muy altos, indicando una curva plana y pocas corrientes de fugas. El comportamiento de R_L con el voltaje (V) es lógico ya que cuanto mayor sea la tensión aplicada, mayor será la corriente que pase por el dispositivo, por lo que aumentará el número de electrones y huecos, facilitándose su recombinación. Como resultado el proceso de recombinación aumentará ya que la

resistencia de este proceso disminuye. Por el contrario, el valor de R_t para este dispositivo a altos voltajes es casi constante, adoptando valores menores que los de R_L , como mínimo de dos órdenes de magnitud, lo que se traduce en un óptimo comportamiento en el funcionamiento del dispositivo a estos voltajes, ya que con respecto a la resistencia de recombinación es despreciable, por lo que el transporte no limita la conducción ($R_L \gg R_t$).

Se puede observar una tercera resistencia R_H , a altas frecuencias, que se mantiene constante. A Altos voltajes R_H pasa a ser superior que R_L por lo que controlará el proceso a partir de ese momento. Esta resistencia se asocia a la capa inyectora de huecos (capa SAM). La capa SAM utilizada, ha dado lugar a un nuevo subcircuito R-CPE a altas frecuencias, en las medidas de la impedancia. Como se puede observar, la resistencia asociada a este circuito toma altos valores por lo no se puede despreciar, dificultando así el funcionamiento del dispositivo.

En la gráfica 18 (b) se observan las distintas capacidades obtenidas de los ajustes. La capacidad asociada a la capa SAM y la capacidad geométrica del dispositivo adoptan valores muy pequeños y constantes, mientras que la capacidad asociada a los procesos de recombinación aumenta con el voltaje.

A continuación, a partir de los valores de resistencia y capacidad, se calcularán los tiempos de recombinación, de difusión de portadores y el asociado a altas frecuencias así como la movilidad de los portadores.

$$\tau_d = R_t \cdot CPEH_T \quad \text{Ec.16: Tiempo de difusión}$$

$$\tau_r = R_L \cdot CPEL_T \quad \text{Ec.17: Tiempo de recombinación}$$

$$\tau_{Alta} = R_H \cdot CPEH_T \quad \text{Ec.18: Tiempo a altas frecuencias}$$

$$\mu = \frac{e^2}{\tau_d V_t} \quad \text{Ec.19: Movilidad}$$

Siendo (e) el espesor del dispositivo, y V_t el voltaje térmico que adquiere un valor constante de 0,026V.

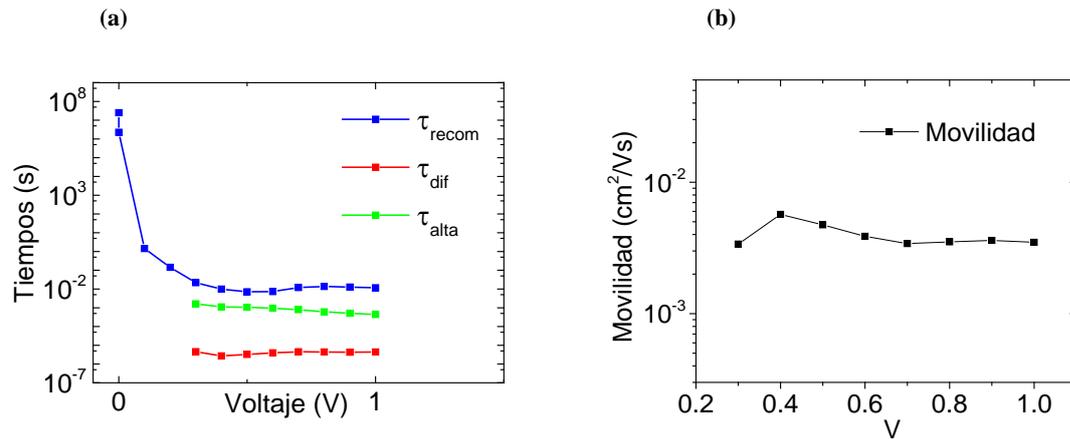


Figura 19: (a) Tiempos de recombinación, difusión y a altas frecuencias (b) Movilidad obtenida a partir del tiempo de difusión de la muestra 1 (Fs_OSC)

En la gráfica 19 el tiempo de recombinación a bajos voltajes se ha calculado a partir de R_L y CPE_{LT} hallados con el modelo de un R-CPE, mientras que a altos voltajes se calcularon con los valores provenientes del modelo completo. Los tiempos de difusión fueron calculados con CPE_{HT} y R_t únicamente a altos voltajes, ya que a bajos voltajes el circuito utilizado no contempla parámetros de difusión.

Se puede observar como los tiempos de recombinación son mayores en varios órdenes de magnitud a los tiempos de difusión, como es de esperar, ya que se sabe que para este tipo de materiales los tiempos de recombinación rondan los 10^{-2} segundos (s), mientras que los tiempos de difusión los 10^{-6} s [18]. Además este tiempo de recombinación va disminuyendo a medida que aumenta el voltaje aplicado, lo que es lógico ya que cuanto mayor sea la tensión aplicada menor será el tiempo que tardan los portadores en recombinarse.

Además se observa un tiempo de valor intermedio entre el de recombinación y difusión atribuido a la capa SAM.

La movilidad (transporte de portadores) es un parámetro importante, ya que expresa cuantitativamente la facilidad de movimiento de los electrones frente a la acción de un campo eléctrico. En este caso se mantiene constante en un valor de $1,5 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{V.s}$, valor acorde a los encontrados en bibliografía [31].

5.4.2. Muestra 2: Cs_ OSC.

Esta sección se ha centrado en el dispositivo fabricado con la SAM de CPPA y la capa activa P3HT:PC₆₁BM (material estándar). Se han realizado medidas en oscuridad a distintos voltajes entre -1,5V y 1V.

Las medidas de impedancia de este dispositivo a bajos voltajes y altos voltajes, han sido ajustadas de la misma manera que en la muestra 1. A bajos voltajes con el modelo sencillo de un R-CPE, y a altos voltajes con el modelo completo (modelo de Bisquert+R-CPE).

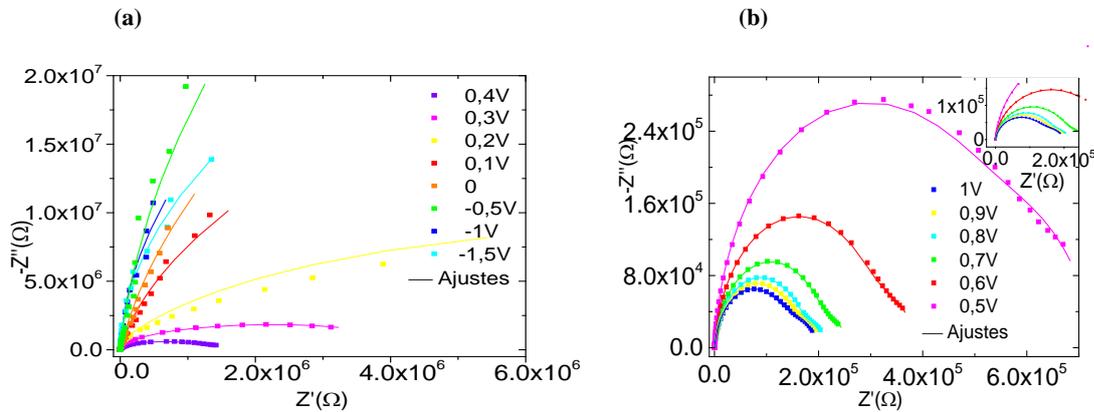


Figura 20: Diagrama Cole-Cole en oscuridad para la célula solar con capa inyectora de huecos de CPPA y capa activa de P3HT:PC₆₁BM (a) a bajos voltajes ajustados con el modelo de un R-CPE (b) a altos voltajes ajustados con el modelo completo

Realizando el mismo procedimiento que en la muestra 1, se ha calculado ϵ , V_{bi} y N_A de la capa activa P3HT:PC₆₁BM, obteniendo los siguientes resultados: $\epsilon(\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}) = 3,21$ un valor de $N_A(\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}) = 1,34 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, y $V_{bi}(\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}) = 0.47 \text{ eV}$.

A partir del ajuste realizado a las medidas experimentales se ha podido obtener el valor de los parámetros de R_L , R_H , R_t y CPE_{LT} , CPE_{HT} y C_t . Para todos los voltajes el valor de R_s está en torno a 40Ω y los de CPE_{LP} y CPE_{HP} en torno a 0,95 y 0,93 respectivamente, indicando que la aproximación a un condensador es válida.

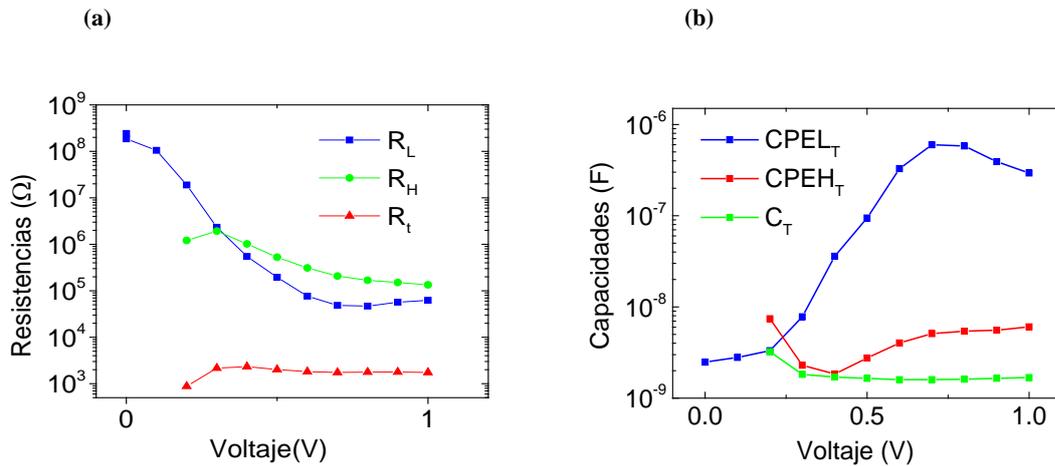


Figura 21: (a) Resistencias y (b) Capacidades para Cs_osc

Como se puede observar en la gráfica 21, tanto las resistencias como las capacidades se comportan de forma similar a la muestra de Fs_osc (muestra 1). A voltajes negativos R_L adopta valores muy altos, por lo que han sido eliminados de la gráfica para observar mejor su tendencia respecto de las otras resistencias.

Los tiempos de recombinación, difusión y altas frecuencias, como la movilidad han sido calculados de la misma manera que en el dispositivo anterior, con las ecuaciones 16,17 y 18 y 19 respectivamente. En la siguiente figura se pueden observar los resultados obtenidos.

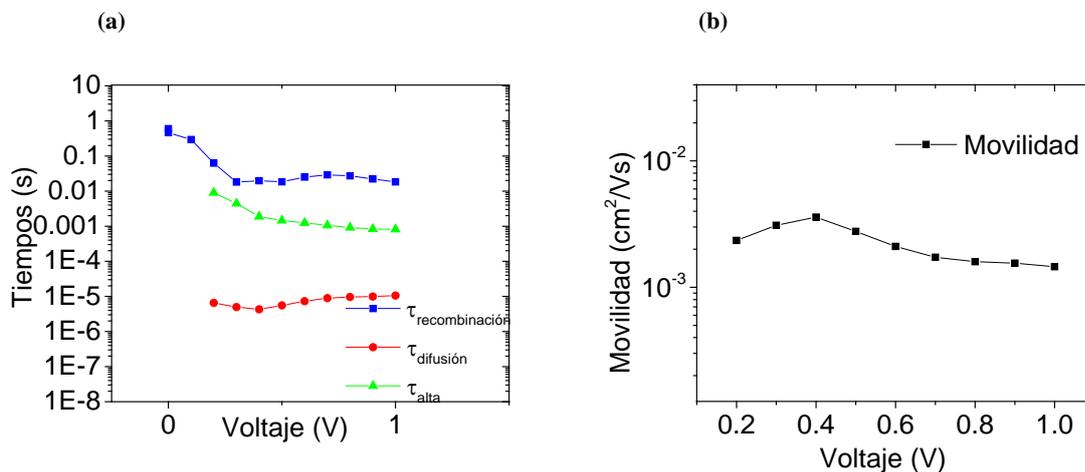


Figura 22: (a) Tiempos de recombinación, difusión y a altas frecuencias (b) Movilidad obtenida a partir del tiempo de difusión de la muestra Cs_osc

Se puede ver como los tiempos siguen la misma tendencia que en el dispositivo anterior. La movilidad adopta valores muy similares a los obtenidos con la muestra Fs_osc ya que depende de la capa activa y ésta es la misma en los dos dispositivos.

5.4.3. Muestra 3: Cp_ OSC

En este apartado se ha estudiado el funcionamiento del dispositivo fabricado con la SAM de CPPA y la otra capa activa a estudiar PBDTTT-CF: PC₇₁BM (p). Se han llevado a cabo medidas en oscuridad a distintos voltajes entre -1,5V y 3V.

Debido a la complejidad de los espectros, las medidas de impedancia de este dispositivo tanto a bajos como a altos voltajes, se han ajustado con el modelo completo.

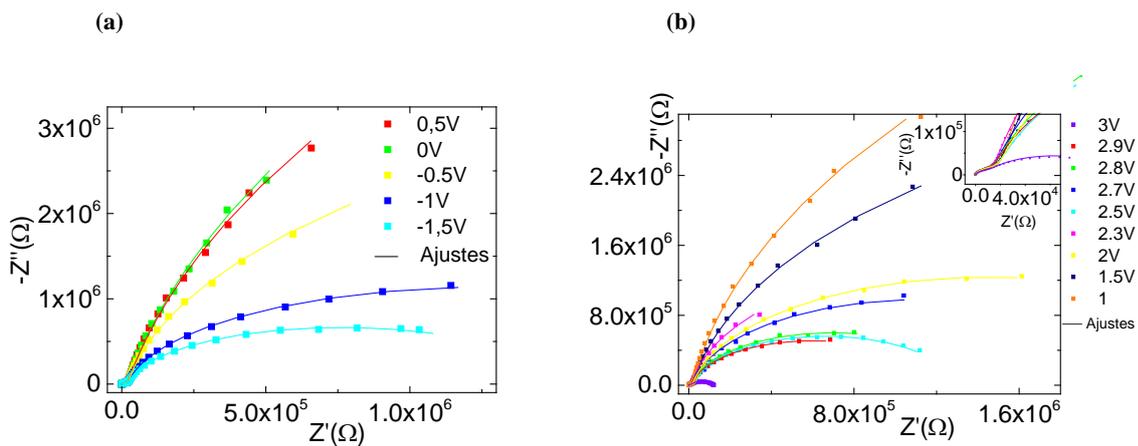


Figura 23: Diagrama Cole-Cole en oscuridad para la célula solar con capa inyectora de huecos de CPPA y capa activa de PBDTTT-CF:PC₇₁BM (a) a bajos voltajes (b) a altos voltajes, ajustados con el modelo completo.

Se han calculado los parámetros característicos de la capa activa, procediendo de la misma manera que en los dispositivos anteriores, obteniéndose los siguientes resultados; la permitividad relativa de la capa activa ϵ (PBDTTT-CF:PC₇₁BM) = 14,38, de N_A (PBDTTT-CF:PC₇₁BM) = $9,38 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, siendo los valores del voltaje V_{bi} (PBDTTT-CF:PC₇₁BM) = 0.83 eV.

El valor de permitividad es muy superior al obtenido con la capa activa estándar, siendo demasiado alto por lo que no se sabe si corresponde realmente con el valor de permitividad de la capa activa estudiada, ya que los valores de permitividad para este tipo de materiales varían en un rango de 3-8. [32]

Para valorar este resultado, se ha comparado con el obtenido con otro dispositivo fabricado con la misma capa activa, ya que los valores de permitividad deberían ser los mismos independientemente del dispositivo.

Se ha estudiado la capa de PBDTTT-CF: PC₇₁BM en un dispositivo que utiliza una capa de PEDOT:PSS como capa transportadora de huecos, adoptando por lo tanto la siguiente estructura: ITO/PEDOT:PSS/ PBDTTT-CF: PC₇₁BM/Al.

Los espectros obtenidos se ajustan correctamente al modelo de Bisquet. Solamente se ha realizado los ajustes a voltajes bajos en oscuridad, ya que son los utilizados en Mott-Schottky, representado los voltajes cuando la carga inyectada es prácticamente nula. Realizando estos ajustes se ha podido obtener los siguientes valores.

Tabla 2: Datos obtenidos tras los ajustes del dispositivo ITO/PEDOT:PSS/ PBDTTT-CF: PC₇₁BM/Al.

V	R _s	R _t	R _p	CPE _T	C _t
0	33.02	788.5	5.12E+06	1.39E-08	3.56E-09
0.5	34.48	1085	4.49E+06	1.93E-08	3.80E-09
1	36.01	1071	4.20E+06	5.23E-08	3.97E-09

$$\epsilon(\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}) = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} = \frac{3,56 \cdot 10^{-9} (F) \cdot 2 \cdot 10^{-7} (m)}{1,05 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \left(\frac{F}{m}\right)} = 7,65$$

Este resultado se ajusta con la bibliografía estudiada, demostrando que esta capa posee una mayor permitividad que la capa estándar e indicando que el primer valor calculado no es válido. Esto puede ser debido a que el mal funcionamiento de la muestra Cp a bajos voltajes en oscuridad no permite obtener un valor fiable de la capacidad geométrica del dispositivo, ya que no ha sido posible obtener un ajuste con el modelo sencillo de un R-CPE.

A continuación se comparan los diferentes parámetros calculados para las dos capas activas utilizadas en los tres dispositivos.

Tabla 3: Parámetros característicos de las dos capas activas

Muestras	Capa Activa	ϵ	$N_A (m^{-3})$	$V_{bi}(eV)$
F _{s_osc}	P3HT:PC ₆₁ BM	3,3	$1,79 \cdot 10^{22}$	0,47
C _{s_osc}	P3HT:PC ₆₁ BM	3,21	$1,34 \cdot 10^{22}$	0,55
C _{p_osc}	PBDTTT-CF: PC ₇₁ BM	7,65	$9,38 \cdot 10^{22}$	0,83

La capa activa estándar ha sido estudiada en los dos dispositivos con diferente capa transportadora de huecos, obteniendo resultados muy similares, como era de esperar ya que se trata de la misma capa activa.

Sin embargo, se puede apreciar que tanto la ϵ , N_A , como el V_{bi} , adoptan valores superiores para la capa activa formada por PBDTTT-CF: PC₇₁BM.

Ampliando el valor de la permitividad relativa de 3 a 8 se conseguirá reducir la energía de unión del excitón hasta los 25 meV, suficiente para ser disociado por la energía térmica a temperatura ambiente [32]. Por lo tanto, la disociación del excitón será más sencilla en la capa activa de PBDTTT-CF: PC₇₁BM que en la del material estándar.

El valor de V_{bi} con la capa PBDTTT-CF: PC₇₁BM es claramente superior al obtenido con el dispositivo estándar. El V_{bi} relaciona la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor, por lo que este incremento significa un aumento en la diferencia de niveles $E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$ (gap eléctrico). Empíricamente se ha encontrado una relación entre el V_{oc} y el gap eléctrico [19] tal y como indica la ecuación 20;

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (|E_{HOMO}^D| - |E_{LUMO}^A|) - \Delta \text{ Ecuación 20: Relación empírica entre } V_{oc} \text{ y el gap eléctrico}$$

Cuanto mayor sea el gap eléctrico, el V_{oc} aumentará, mejorando la calidad de las intercaras entre las distintas capas del dispositivo, incrementando la eficiencia de la célula. Por lo tanto, se puede afirmar que con la capa activa PBDTTT-CF: PC₇₁BM, se conseguirán dispositivos más eficientes. Los resultados de V_{bi} , de ambas capas activas, se corresponden con los estudiados en bibliografía. [33]

En las siguientes gráficas se puede observar los valores de las resistencias y sus correspondientes capacidades. Para todos los voltajes el valor de R_s está en torno a 60Ω y los de $CPEH_p$ y $CPEL_p$ en torno a 0,99 y 0,92 respectivamente indicando que la aproximación a un condensador es válida.

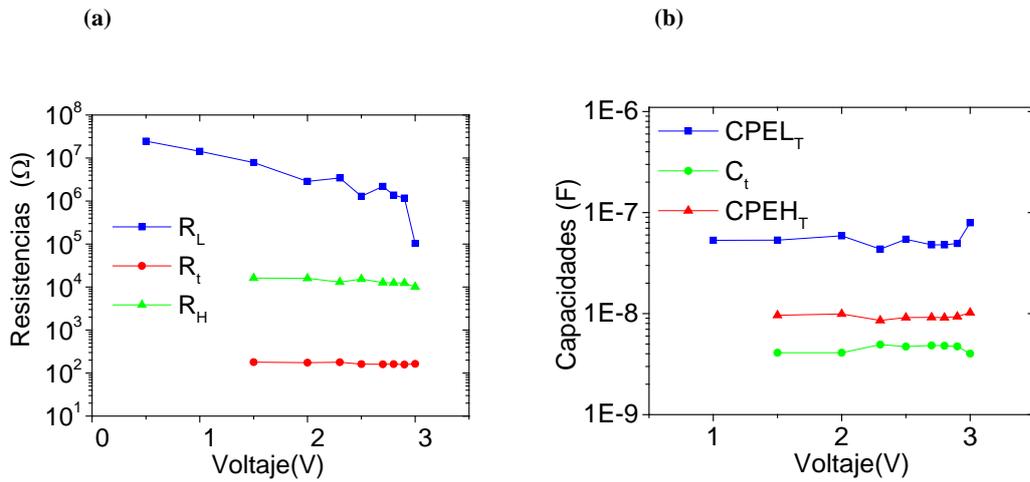


Figura 24: (a) Resistencias y (b) Capacidades para la muestra Cp_OSC

Como se puede observar en la figura 24, el comportamiento de las resistencias y de las capacidades es el mismo que con los dispositivos anteriores. A voltajes negativos R_L adopta valores muy altos, por lo que han sido eliminados de la gráfica para observar mejor la tendencia de R_L . R_H y R_t mantienen valores constantes mientras que R_L vuelve a disminuir a medida que se aplica más voltaje. A diferencia con las muestras anteriores, la R_L controlará la dinámica a todos los voltajes, ya que siempre adopta valores superiores a las otras dos resistencias.

En la figura 25 se muestran los tiempos de difusión, recombinación y a alta frecuencia, así como la movilidad de portadores.

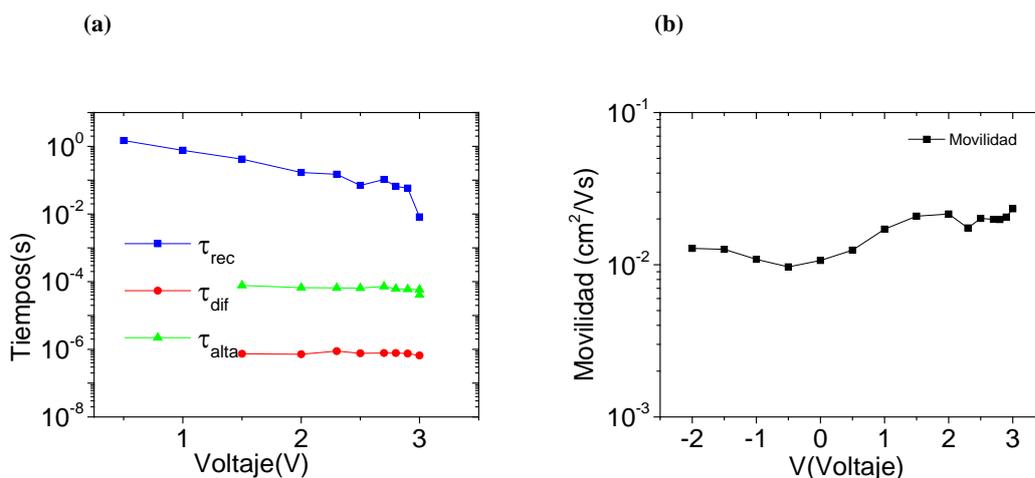


Figura 25: (a) Tiempos de recombinación, difusión y a altas frecuencias (b) Movilidad obtenida a partir del tiempo de difusión de la muestra Cp_OSC

Se puede observar como los tiempos de recombinación son mayores en varios órdenes de magnitud a los tiempos de difusión, como es de esperar.

La movilidad adopta valores en un orden de magnitud mayor al obtenido con la capa activa estándar, demostrando de nuevo que la capa PBDTTT-CF:PC₇₁BM capa es mejor, lo que repercutirá en la eficiencia del dispositivo. Además se puede observar una mínima tendencia de crecimiento según aumenta el voltaje, algo lógico, ya que a medida que aumenta el voltaje aplicado, aumenta la velocidad y consecuentemente la movilidad de los portadores de carga.

5.4.4. Muestra 1: Fs_LUZ

A continuación se mostrarán las medidas y ajustes de impedancias bajo iluminación. En este apartado se estudiará el dispositivo fabricado con la SAM de FHOPA y la capa activa P3HT:PC₆₁BM (material estándar).

Las medidas de impedancias bajo iluminación han sido simuladas con el modelo completo aplicando un voltaje entre 0,5V a 2V. A altas frecuencias se puede observar una línea recta, mientras que a bajas frecuencias los espectros muestran el comportamiento característico de un semicírculo achatado, por lo que será ajustado con el modelo de Bisquert y un R-CPE respectivamente.

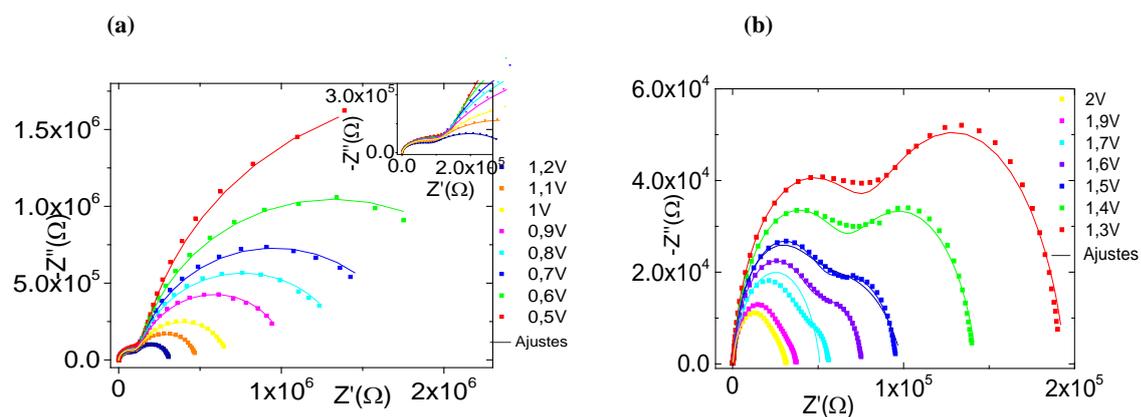


Figura 26: Diagrama Cole-Cole bajo iluminación para la célula solar con capa inyectora de huecos de FHOPA y capa activa de P3HT:PC₆₁BM (a) a bajos voltajes y (b) altos voltajes ajustados con el modelo completo.

En la siguiente gráfica se puede observar los valores de las resistencias y sus correspondientes capacidades. Para todos los voltajes el valor de R_s está en torno a 45Ω y

los de $CPEH_P$ Y $CPEL_P$ en torno a 0,95 y 0,91 respectivamente, indicando que la aproximación a un condensador es válida.

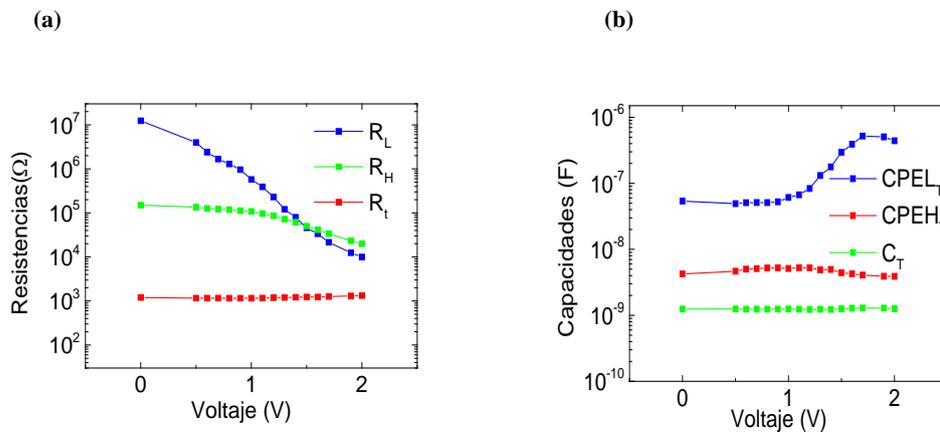


Figura 27: (a) Resistencias y (b) Capacidades para la muestra Fs_LED

El comportamiento de las resistencias y las capacidades es similar al encontrado en las medidas de oscuridad. Se puede observar de nuevo que, a altos voltajes, R_H pasa a ser superior que R_L por lo que la corriente del dispositivo estará gobernada por esta resistencia a partir de ese momento.

Los tiempos y la movilidad fueron calculados siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

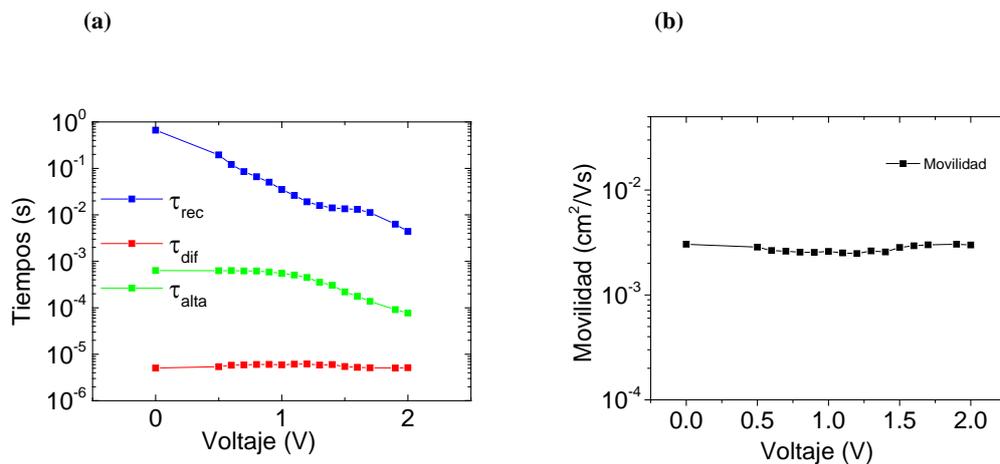


Figura 28: Tiempos de recombinación, difusión y a altas frecuencias (b) Movilidad obtenida a partir del tiempo de difusión de la muestra 4 (Fs_LED)

Como es de esperar los tiempos de recombinación son mayores en varios órdenes de magnitud a los tiempos de difusión. La movilidad adquiere un valor más o menos

constante y en el mismo orden de magnitud que en el dispositivo con la capa de FHOPA en oscuridad.

5.4.5. Muestra 2: Cs_LUZ

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del dispositivo fabricado con la SAM de CPPA y la capa activa P3HT:PC₆₁BM (material estándar) bajo iluminación.

Las medidas de impedancia de este dispositivo tanto a bajos voltajes como a altos, han sido ajustadas con el modelo completo.

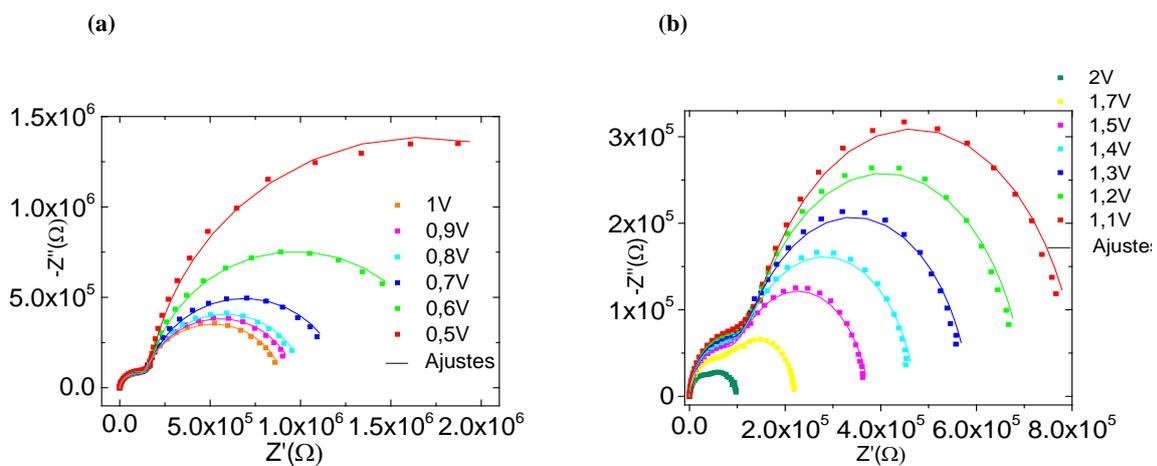


Figura 29: Diagrama Cole-Cole bajo iluminación para la célula solar con capa inyectora de huecos de CPPA y capa activa de P3HT:PC₆₁BM (a) a bajos voltajes y (b) altos voltajes ajustados con el modelo completo.

En la siguiente gráfica se puede observar los valores de las resistencias de recombinación de difusión y a altas frecuencias y las correspondientes capacidades. Para todos los voltajes el valor de R_s está en torno a 45Ω y los de $CPEH_P$ Y $CPEL_P$ en torno a 0,90 y 0,91 respectivamente, indicando que la aproximación a un condensador es válida.

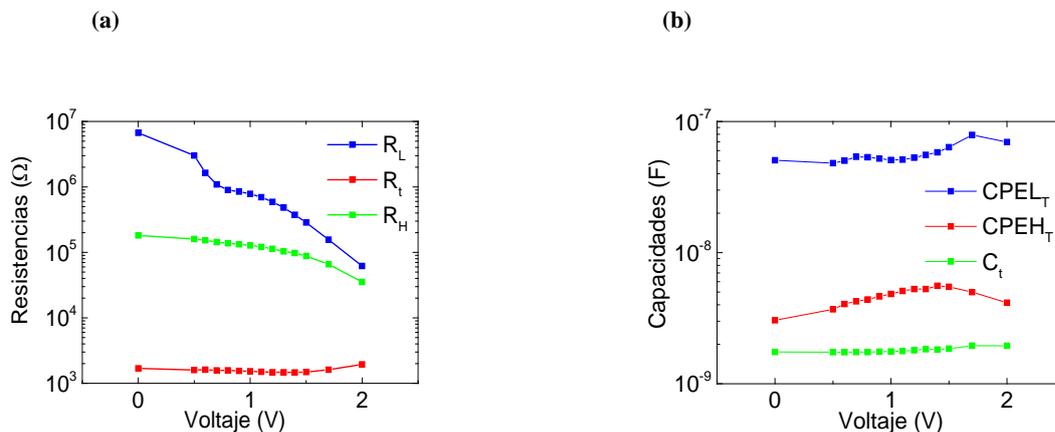


Figura 30:(a) Resistencias y (b) Capacidades para la muestra: Cs_LUZ

Ocurre lo mismo que para las muestras anteriores, R_L disminuye con la tensión, como era de esperar, y domina la dinámica durante todo el rango de voltajes, ya que R_t y R_H adoptan valores constantes y menores a R_L .

El tiempo de recombinación se ha calculado con R_L y CPE_L , el tiempo de difusión fue calculado con CPE_H y R_t , mientras que el de alta frecuencia con R_H y CPE_H . La movilidad de los portadores fue calculada con el tiempo de difusión obtenido con anterioridad. Para ello, fueron utilizadas las fórmulas del apartado anterior.

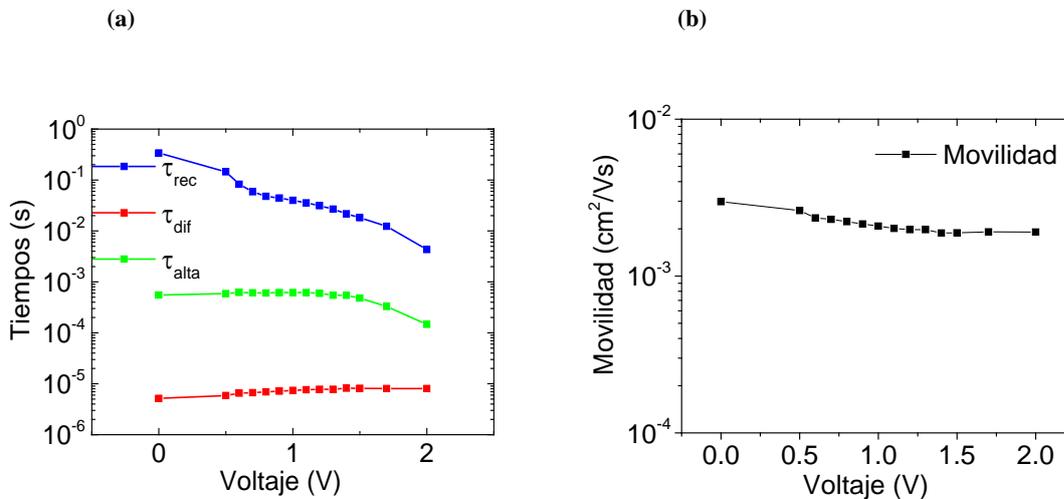


Figura 31: Tiempos de recombinación, difusión y a altas frecuencias (b) Movilidad obtenida a partir del tiempo de difusión de la muestra Cs_LED

Como es de esperar los tiempos de recombinación son mayores en varios órdenes de magnitud a los tiempos de difusión. La movilidad adquiere un valor más o menos constante, en el mismo orden de magnitud que en la capa de CPPA en oscuridad

5.4.6. Muestra 3: Cp_LUZ

Este estudio se ha realizado con el dispositivo fabricado con la SAM de CPPA y la otra capa activa a estudiar PBDTTT-CF:PC₇₁BM, pero las medidas de impedancia fueron mediadas bajo iluminación.

Los diagramas Cole-Cole en iluminación, muestran dos semicírculos. Para modelar este comportamiento se ha utilizado el circuito de dos R-CPEs más una resistencia en serie (R_s). El semicírculo de alta frecuencia se modela con los parámetros R_H , CPE_H , mientras que el asociado a bajas frecuencias se modela con R_L , CPE_L .

A bajos voltajes el semicírculo a altas frecuencias es muy pequeño en comparación con el que aparece a bajas frecuencias, pero a medida que va aumentando el voltaje el tamaño del semicírculo a altas frecuencias va aumentando considerablemente (figura 31).

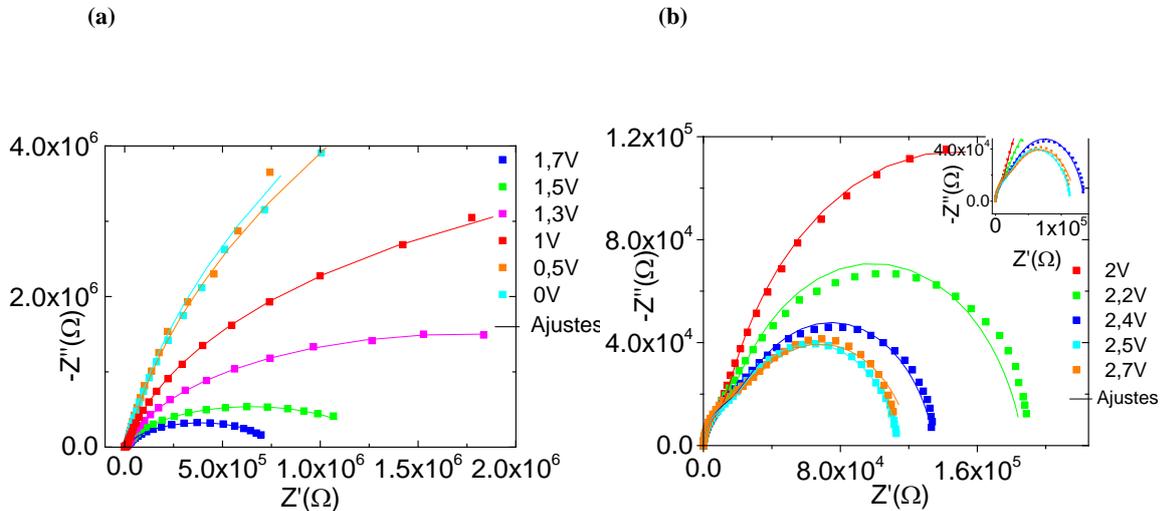


Figura 32: Diagrama Cole-Cole bajo iluminación para la célula solar con capa inyectora de huecos de CPPA y capa activa de PBDTTT-CF:PC₇₁BM (a) a bajos voltajes y (b) altos voltajes ajustados con el modelo de 2-RCPE.

En la figura 32 se presentan los valores de resistencia (a) y capacidad (b) extraídos de los ajustes. Para todos los voltajes el valor de R_s está en torno a 20Ω y los de $CPEH_P$ Y $CPEL_P$ en torno a 0,97 y 0,90 respectivamente, indicando que la aproximación a un condensador es válida.

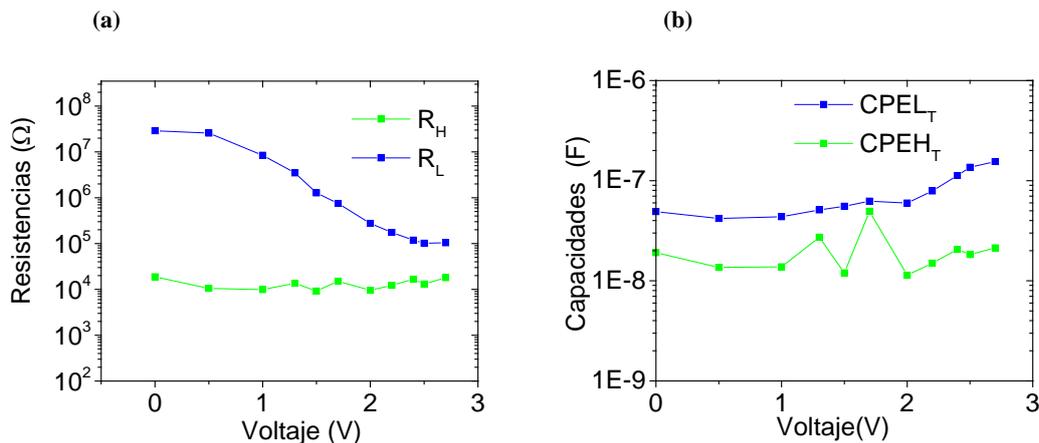


Figura 33: Valor de las resistencias (a) y capacidades (b) obtenidas de ajustar la muestra Cp_LUZ

La R_t presenta valores tan pequeños que no aparecen en los espectros, por lo que es totalmente despreciable y no limita la conducción. Por lo tanto, en este modelo únicamente se observa R_H y $CPEH$ asociada a la SAM y R_L y $CPEL$ asociados a los procesos de

recombinación de la capa activa. De la misma manera que en modelo completo, la R_L , asociada a los procesos de recombinación disminuye a medida que aumenta el voltaje aplicado y controla durante todo el proceso, ya que R_H adoptan valores casi constantes y menores a R_L mientras que la CPE_L , aumenta con el voltaje hasta que se satura.

A continuación se muestra el tiempo de recombinación y el tiempo a alta frecuencia

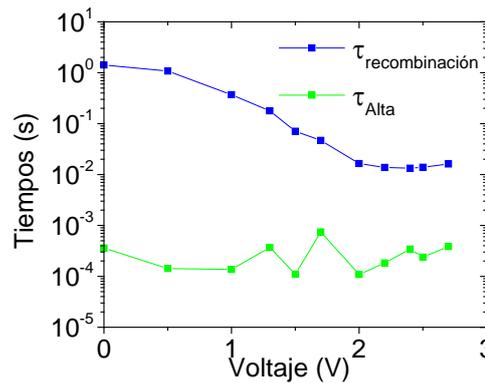


Figura 34: Tiempos de recombinación y a alta frecuencia de la muestra Cp_LUZ

Como es de esperar los tiempos de recombinación son mayores en varios órdenes de magnitud a los tiempos a altas frecuencias. En este modelo no tiene sentido calcular el valor de la movilidad ya que no se detectan procesos de difusión, generados por R_t .

6. Conclusiones y futuras línea de investigación

Tras el estudio mediante espectroscopia de impedancias de los diferentes dispositivos, se puede concluir que los resultados obtenidos de resistencias, tiempos de vida y movilidad concuerdan con los encontrados en bibliografía. Sin embargo, la nueva capa incorporada en la estructura, como capa inyectora de huecos (FHOPA, CPPA), dificulta el correcto funcionamiento de los dispositivos.

Para modelar en pequeña señal las células estudiadas, ha sido necesario utilizar el modelo completo que combina un R-CPE con el modelo de Bisquert. El subcircuito de Bisquert está asociado a las capas SAM utilizadas como capas inyectoras de huecos. Estas capas son las responsables de la forma en S encontrada en las curvas I-V.

Gracias al estudio realizado en oscuridad de las células, se ha podido calcular los parámetros asociados a la capa activa, como la ϵ , N_A , V_{bi} , obteniéndose mejores resultados para la capa formada por PBDTTT-CF: PC₇₁BM que para la capa estándar formada por P3HT:PC₆₁BM.

En el modelo completo, se han obtenido distintas resistencias, asociadas a los diferentes procesos que tienen lugar en el dispositivo.

La R_L y CPE_L se asocian a los procesos de recombinación, ya que ambas representan el comportamiento característico de un diodo semiconductor, donde R_L es la resistencia asociada a la capa activa de los dispositivos, y CPE_L la capacidad química del material.

R_t es la resistencia asociada a los mecanismos de difusión y adopta valores pequeños comparados con las demás resistencias, lo que quiere decir que la difusión no limitará el transporte. Finalmente R_H y CPE_H , son las asociadas a la capa SAM.

Todas las muestras se ajustan con el modelo completo, exceptuando Cp_LUZ , en este caso, la R_t es muy pequeña por lo que no se aprecia, ajustándose los espectros con el modelo de 2-RCPE. Con este modelo se pueden observar la R_L y CPE_L asociada a los procesos de recombinación y R_H y CPE_H a la capa SAM.

En todas las muestras los tiempos de difusión están en torno a 10^{-6} s, mientras que los tiempos de recombinación en torno a 0,01 s, adoptando valores acordes a los obtenidos

para este tipo de materiales. Además se puede observar un tercer tiempo a altas frecuencias, que adquiere valore intermedios a los anteriores, asociado a la capa SAM.

Al estudiar la movilidad de las capas activas, se obtiene para la capa de PBDTTT-CF: PC₇₁BM valores superiores, en torno a un orden de magnitud, que con la capa estándar, afirmándose de nuevo que es mejor que ésta, por lo que se puede concluir que con PBDTTT-CF: PC₇₁BM se conseguirán dispositivos más eficientes.

Como futuras líneas de investigación se plantea:

- **Estudio de los procesos de degradación:** El mal funcionamiento de las capas SAM, puede ser debido a la degradación de los dispositivos, por lo que se plantea que en lugar de realizar las medidas en la Universidad Carlos III, hacer las medidas in situ después del proceso de fabricación. De este modo, se evitaría el transporte de los dispositivos, posible motivo de degradación, y los resultados podrían ser comparados con los de este trabajo, para intentar entender los procesos de degradación y gracias a ello tratar de alargar la vida del dispositivo.

- **Estudio del dispositivo formado únicamente con la capa SAM.** Sería interesante estudiar dispositivos creados con la SAM como capa inyectora de huecos (sin capa activa), para así conocer el comportamiento real de estas SAM, si son o no un material óptimo para la creación de este tipo de células.

- **Estudio de las intercaras entre las SAM y las capas activas.** La degradación de estas células, se puede deber también a la intercaras entre las SAM y las capas activa, por lo que sería interesante realizar un estudio sobre ellas, comprobando su comportamiento.

7. Bibliografía

[1] Energy Information Administration (EIA). *International Energy Outlook 2016 [en línea]*. Washington, EEUU. Mayo 2016 [ref. Junio 2016]. Disponible en: [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf)

[2] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Cambio climático 2014 [En línea]*. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo principal de redacción, R.K. Pachauri y L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Ginebra, Suiza. 2014 [ref. Marzo 2016]. Disponible en: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_es.pdf.

[3] L.Sawin, J. Sverrisson, F. Rickerson, W. Renewable Energy Policy Network for the first 21 st Century (REN 21). *Renewables 2015, global status report [En línea]*.REN21, Paris, Francia. 2015. [ref. Febrero 2016]. Disponible en: http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/GSR2015_Key-Findings_SPANISH.pdf

[4] Perez et Al. *A Fundamental Look at Energy Reserves for the Planet [En línea]*. 2009 [Ref. Marzo 2016]. Disponible en: <http://asrc.albany.edu/people/faculty/perez/Kit/pdf/a-fundamental-look-at%20the-planetary-energy-reserves.pdf>

[5] European Commission 2006, *Photovoltaic solar Electricity Potencial in European Countries*. [en línea]. Disponible en: http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/cmmaps/eu_opt/PVGIS-EuropeSolarPotential.pdf.

[6] Castells, X. *Energías, Aguas, Medioambiente, Territorialidad y Sostenibilidad*. Ediciones Día de Santos. ISBN 978-84-9969-125-1. Madrid, España.

[7] Masson, G., Papoutsis, M., Latour, M., Reking, M. and Theologitis, I.-T. *Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017*. Technical Report pp. 14-15, 18, European Photovoltaic Industry Association (EPIA) (2013).

[8] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). *Plan de Energías Renovables 2011-2020 [En línea]*. Noviembre 2011 [ref. Marzo 2016]. Disponible en:

http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_11227_PER_2011-2020_def_93c624ab.pdf

[9] Chang, K. *Alan MacDiarmid, nobel de química* [en línea]. Febrero 2007 [ref.abril 2016]. Disponible en:

http://elpais.com/diario/2007/02/11/agenda/1171148404_850215.html.

[10] Charromo, W. Urreo, S. *Celdas solares orgánicas una perspectiva hacia el future* [en línea]. Mayo 2012 [Ref Abril 2016]. Disponible en:

<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/5085362.pdf>

[11] The Renewable Energy Laboratory (NREL). *Best Research Cell Efficiencies* [En línea].2013 [Ref. Marzo 2016]. Disponible en:<http://www.nrel.gov/ncpv/>

[12] Chamberlain, G. Organic solar cells: a review. *Solar Cells*, 8(1), 47-83 (1983).

[13] Jespersen, K. G., Zhang, F., Gadisa, A., Sundstrom, V., Yartsev, A. and Inganäs, O. *Charge formation and transport in bulk-heterojunction solar cells based on alternating polyurene copolymers blended with fullerenes*. *Organic Electronics*, 7, 235-242 (2006).

[14] Jin, S.-H., Naidu, B. V. K., Jeon, H.-S., Park, S.-M., Park, J.-S., Kim, S. C., Lee, J. W. and Gal, Y.-S. *Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT:PCBM system*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 1187-1193 (2007).

[15] Brabec, C., Scherf, U. and Dyakonov, V. *Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies*. Wiley-VCH (2008).

[16] Halls, J. J. M., Cornil, J., dos Santos, D. A., Silbey, R., Hwang, D. H., Holmes, A. B., Brédas, J. L. and Friend, R. H. *Charge and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study*. *Phys. Rev. B*, 60, 5721-5727(1999).

[17] Halls, J. J. M., Cornil, J., dos Santos, D. A., Silbey, R., Hwang, D. H., Holmes, A. B., Brédas, J. L. and Friend, R. H. *Charge and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study*. *Phys. Rev. B*, 60, 5721-5727 (1999).

[18] Del Pozo Melero, Gonzálo. *Fabricación, caracterización y modelado circuital de células solares orgánicas de heterounión basadas en derivados del fullereno*. (2014).

Directores: Beatriz Romero y Belén Arredondo. Departamento de Tecnología Electrónica de la Universidad Rey Juan Carlos.

[19] García, Daniel. *Monocapas Autoensambladas (SAMs) y nanopartículas metálicas (MPCs) como elemento en la arquitectura de interfaces funcionales.*(2014) Directores: Teresa Pineda, Manuel Blázquez. Departamento de Química física termodinámica aplicada de la Universidad de Córdoba.

[20] Guerrero,G. Alauzun,J. Granier,M. Laurencin,D. Mutin,H. *Phosphonate coupling molecules for the control of Surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials.* Dalton Trans ,42,12569-12585.(2013)

[21] Cortina, Hugo J. .Martínez, Claudia .*Celdas Solares Híbridas a base de Poli3-hexiltiofeno (P3HT)/CdS.* Centro de Investigación en Energía (CIE), UNAM. Temixco, Morelos, Méjico.

[22] Steim, R., Kogler, F. R. and Brabec, C. J. *Interface materials for organic solar cells.* *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2499-2512 (2010).

[23] Macdonald, J.R.; Johnson, W.B.: Fundamentals of impedance spectroscopy. Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (editores). *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*, 2ª Edición. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1-26.

[24] Jorcin, J.-B., Orazemb, M. E., Pébère, N. and Tribollet, B. *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy.* *Electrochimica Acta*, 51(8), 1473{1479 (2006).

[25] Arredondo,B. Romero,B. Del Pozo, G. Sessler,M. Veit, C. Würfel,U. *Impedance spectroscopy analysis of small molecule solution processes organic solar cell.* [En línea]2014 [ref.Abril 2016]. Departemto Tecnología Electrónica, Universidad Rey Juan Carlos, Spain y Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Germany. Disponible en: www.elsevier.com/locate/solmat.

[26] Bisquert, J. *Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer.* *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(2), 325-333 (2002).

- [27] Garcia-Belmonte, G., Guerrero, A. and Bisquert, J. *Elucidating Operating Modes of Bulk- Heterojunction Solar Cells from Impedance Spectroscopy Analysis*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(6), 877-886 (2013).
- [28] Guerrero, A., Ripolles-Sanchis, T., Boix, P. P. and Garcia-Belmonte, G. *Series resistance in organic bulk-heterojunction solar devices: Modulating carrier transport with fullerene electron traps*. Organic Electronics, 13(11), 2326-2332 (2012).
- [29] Arredondo, B., Romero, B., Del Pozo, G., Reinhardt J.P., Sessler, M., Veit, C., Würfel, U. *Circuit Model Validation for S-Shaped Organic Solar Cells by Means of Impedance Spectroscopy*. IEEE Journal of Photovoltaics, VOL5, NO.1 January 2015.
- [30] Perrier, G., de Bettignies, R., Berson, S., Lemaître, N. and Guillerez, S. *Impedance spectrometry of optimized standard and inverted P3HT-PCBM organic solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 101, 210-216 (2012).
- [31] Dennler, G., Mozer, A., Juska, G., Pivrikas, A., Österbacka, R., Fuchsbaauer, A. and Sariciftci, N. *Charge carrier mobility and lifetime versus composition of conjugated polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells*. Organic Electronics, 7, 229-234 (2006).
- [32] Scharber, M. C. and Sariciftci, N. S. *Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells*. Progress in Polymer Science (2013).
- [33] Huang, J., Zhao, Y., Jia, H., Lu, Z., Jiang, B., Zhan, C., Pei, Q., Liu, Y., Yao, J. *Effects of structure-manipulated molecular stacking on solid-state optical properties and device performance*. Royal Society of Chemistry. Polymer Chemistry, 3, 2832-2841(2012).