

INVESTIGACIÓN TEÓRICA SOBRE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS EN LA UPIITA-IPN

Dr. Víctor Cabrera Arenas,
Dr. Luis Martín Reséndiz Mendoza,
Miguel Ángel Gómez Álvarez,
Piero Páez García, L. Fernanda Hernández García,
J. Carlos Quiroz Sánchez
Omar Ramírez Sánchez **
vcabreraa@ipn.mx
SEPI-UPIITA, INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Resumen

En este artículo se describen los resultados obtenidos en cuanto al análisis teórico de Celdas Solares Orgánicas que se ha llevado a cabo en nuestro grupo de investigación durante los últimos cinco años. Mediante este análisis se han podido simular las curvas corriente-voltaje de estos dispositivos y sus respectivos parámetros característicos tales como: voltaje de circuito abierto, corriente de corto-circuito, factor de llenado y eficiencia de conversión. Los algoritmos utilizados fueron programados en un ambiente de Matlab basados en modelos que describen la propagación de la luz en un medio estratificado, el transporte de carga a través de mecanismos de difusión y arrastre, así como la recombinación directa, por trampas y por transferencia de carga. Aunque la descripción rigurosa de los modelos queda fuera del alcance de este trabajo, en el texto se hace referencia a los artículos publicados en la literatura especializada.

I. Introducción

Las Celdas Solares son dispositivos electrónicos que convierten la energía solar en energía eléctrica. En el caso de las Celdas Solares Orgánicas (CSOs), éstas se distinguen porque su componente principal, llamado capa activa, está constituido de semiconductores orgánicos sintetizados mediante procesos químicos. Estos dispositivos han resultado ser de gran interés para varios grupos de investigación debido a que los materiales orgánicos utilizados pueden absorber eficientemente la luz solar como consecuencia de su alto coeficiente de absorción, requiriéndose capas activas muy delgadas, de tan solo 100 nanómetros de espesor aproximadamente, para fabricar una celda solar. Entre mayor sea la cantidad de fotones (paquetes de luz) absorbidos, mayor será la cantidad de portadores de carga eléctrica generados. Asimismo, los enlaces moleculares débiles regidos por las fuerzas de Van der Waals, presentes en algunos semiconductores orgánicos, dan lugar a materiales tan flexibles como una bolsa de plástico del supermercado, abriendo así la posibilidad de generar una amplia gama de nuevas aplicaciones que la tecnología actual de celdas solares a base de

semiconductores inorgánicos no puede satisfacer. Una tercera ventaja es que sus métodos de fabricación no requieren condiciones controladas de altas temperaturas ni de alto vacío, lo que en principio hace a esta tecnología más accesible económicamente hablando. Sin embargo, el gran interés que han generado las CSOs no ha llegado solo, ha llegado acompañado de una serie de dificultades asociadas a su degradación y eficiencia de conversión. La facilidad de los materiales orgánicos para reaccionar químicamente con elementos que son comunes en el medio ambiente, tales como el oxígeno o moléculas de agua, producen cambios graduales en sus propiedades eléctricas y ópticas que reducen el tiempo de vida de los dispositivos [1]. Por otro lado, la mayoría de las técnicas utilizadas para hacer el depósito de las capas activas de las CSOs generan semiconductores amorfos, los cuales se caracterizan por tener un arreglo irregular entre sus moléculas que dificulta el transporte de los portadores de carga eléctrica hacia los electrodos dando como resultado una baja eficiencia de conversión. Dadas estas limitaciones, es claro que esta tecnología debe mejorar antes de que pueda ser comercializada para competir en el mercado.

Debido a los altos índices de irradiación solar promedio que recibe México al año, estos dispositivos puedan ser una fuente alternativa de energía redituable en nuestro país. En un esfuerzo por contribuir en este sentido, en la UPIITA-IPN se han desarrollado proyectos de investigación relacionados con entender los procesos físicos que ocurren dentro de una CSO. La mejora de su desempeño se puede lograr experimentando con diferentes métodos de fabricación, evaluando diferentes semiconductores orgánicos o empleando diferentes diseños de estructuras de dispositivos, hasta encontrar las condiciones óptimas. Sin embargo, una de nuestras líneas se enfoca en abordar estos tópicos desde el punto de vista teórico, creando herramientas computacionales para llevar a cabo simulaciones numéricas que nos permitan primero entender y analizar el proceso fotovoltaico, sin la necesidad de realizar pruebas en laboratorio tecnológicamente costosas, para posteriormente utilizarlas como fundamento para estudiar los dispositivos experimentalmente.

En este artículo se presentan de una manera descriptiva el conjunto de herramientas que conforman a un simulador de CSOs que ha sido desarrollado por etapas en nuestro grupo de investigación. El simulador permite obtener curvas corriente-voltaje y sus respectivos parámetros característicos tales como: voltaje de circuito abierto, corriente de corto-circuito, factor de llenado y eficiencia de conversión; a partir de algoritmos que se han programado en un ambiente de Matlab fundamentados en modelos que describen la propagación de la luz entre interfaces de películas delgadas y transporte de carga a través de mecanismos de difusión y arrastre

II. Análisis óptico: Absorción de fotones

En la Figura 1 se muestra la estructura típica de una CSO en donde se asume que la luz solar incide en la parte superior. El vidrio funciona como soporte mecánico del dispositivo, el ITO y

PEDOT:PSS son materiales de alta conductividad que conforman al electrodo que colecta las cargas positivas, el P3HT:PCBM es una mezcla de materiales orgánicos que funge como capa activa, y finalmente se encuentra la capa de aluminio que funge como un electrodo metálico para colectar las cargas negativas. El primer objetivo de la celda solar es absorber la mayor cantidad de la luz que incide sobre su superficie, en este caso sobre el vidrio. Por lo tanto, se debe buscar reducir la porción de luz reflejada e incrementar el porcentaje que viaja al interior de la estructura para que sea absorbida en la capa activa. A pesar de que las tres capas previas a la capa activa pudiesen ser transparentes para nuestros ojos, ocurre lo indeseable, esto es, un porcentaje de luz es atrapada en esas capas. Estos procesos pueden estudiarse empleando el método de Matriz de transferencia óptica [2], que permite calcular, entre otros parámetros, el campo eléctrico óptico a lo largo de la estructura y el número de fotones absorbidos en cada una de las capas que conforman la estructura de la CSO. El cálculo considera el espesor de las capas, el índice de refracción, coeficiente de extinción de cada una de las capas y el flujo de fotones por unidad de longitud de onda proveniente del sol obtenido a partir del espectro solar estándar AM 1.5.

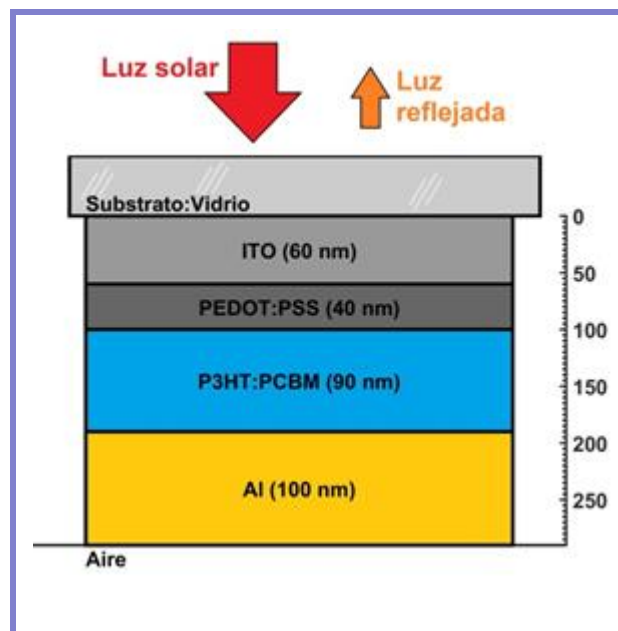


Figura 1. Ejemplo de una estructura típica de una celda solar orgánica

En la Figura 2 se muestra el flujo de fotones de la luz solar y el flujo de fotones que es absorbido en cada una de las capas en función de la longitud de onda. Se observa que la reflexión alcanza un 11% aproximadamente mientras que la absorción en la capa activa es alrededor del 20%, mucho mayor que lo que se da en el resto. Para mejorar la eficiencia de estas celdas solares, se debe elegir tanto los espesores como los materiales apropiados para incrementar este porcentaje. Algunos de los resultados que se han obtenido en este sentido utilizando este método de análisis, en nuestro grupo de investigación, han sido reportados en las referencias [3, 4].

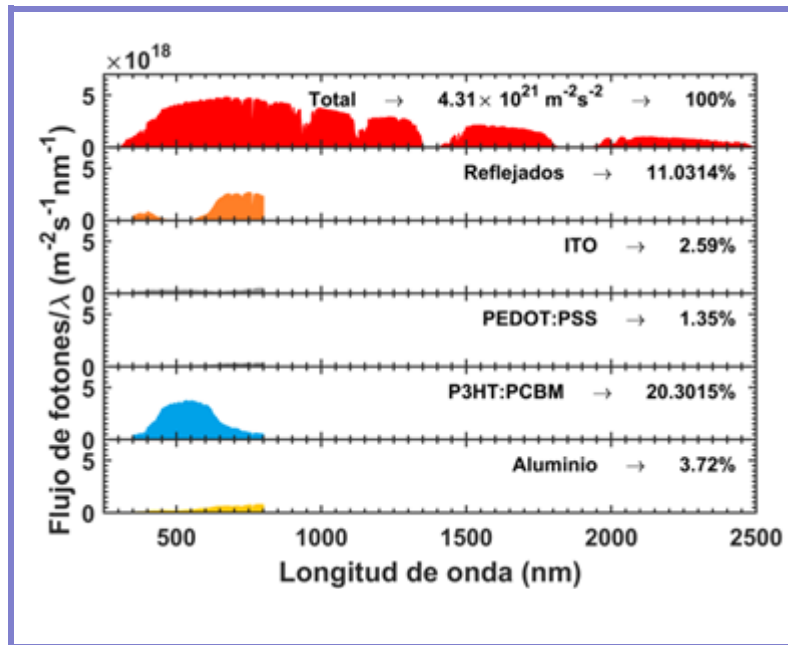


Figura 2. Espectro del flujo de fotones incidentes, reflejados y absorbidos

Mediante el método de transferencia óptica, también se puede calcular como se distribuye ese 20% del flujo de fotones dentro del espesor de la capa activa, es decir, se puede obtener un perfil de fotones absorbidos, el cual resulta de vital importancia para analizar el siguiente paso del efecto fotovoltaico que consiste en transportar la carga hacia los electrodos. En la Figura 3 se muestra el perfil correspondiente para la CSO de la Figura 1, en donde se observa que existe un máximo alrededor de 29 nm. Ese máximo de la curva puede moverse ajustando los espesores de las capas de la estructura. Si las cargas positivas y negativas se transportaran de igual manera, sería conveniente que el máximo de ese perfil estuviese a la mitad del espesor de la capa activa para que el máximo de electrones generados tuviera la misma distancia que recorrer para llegar a su electrodo correspondiente que el máximo de huecos. Sin embargo, debido a que la movilidad de los electrones es normalmente mayor a la de huecos, se debe buscar la posición ideal para que el pico máximo compense la lentitud de los portadores más lentos. Un análisis en esa dirección desarrollada en nuestro grupo puede consultarse en las referencias [4, 5].

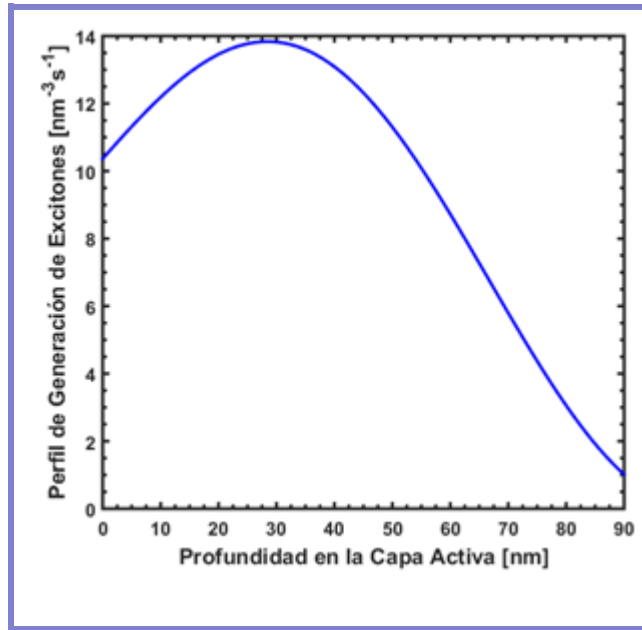


Figura 3. Perfil de fotones absorbidos en la capa activa de una CSO

III. Análisis eléctrico: Transporte de carga

Una vez que un fotón es absorbido en la capa activa, éste genera un excitón, el cual se compone de un par de portadores, específicamente, una carga negativa (el electrón) y una carga positiva (el hueco). Para que el dispositivo pueda generar una corriente eléctrica, estas cargas deben ser separadas por un campo eléctrico interno y transportadas a sus correspondientes electrodos. La descripción de este proceso físico se da a través de tres ecuaciones diferenciales acopladas: la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad para las densidades de corriente de electrones y huecos [6, 7]. La ecuación de Poisson relaciona el potencial electrostático con la carga eléctrica al interior de la capa activa, mientras que las ecuaciones de continuidad establecen una condición de conservación de carga. Tales ecuaciones en estado estable pueden ser expresadas respectivamente de la siguiente manera:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) = -\frac{q}{\epsilon} [p(x) - n(x)], \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} J_p(x) = -qU(x), \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} J_n(x) = qU(x), \quad (3)$$

donde q es la carga elemental, ϵ es la constante dieléctrica de la mezcla activa, $\varphi(x)$ es el potencial electrostático, $p(x)$ es la densidad de huecos, $n(x)$ es la densidad de electrones, $J_{n(p)(x)}$ es

la densidad de corriente de electrones (huecos) y $U(x)$ es la razón de generación de portadores de carga.

El sistema se complementa con las ecuaciones de concentración de carga y densidad de corriente tanto para electrones como huecos que se presentan a continuación:

$$p(x) = n_{\text{int}} \exp\left(\frac{q[F_p(x) - \varphi(x)]}{k_B T}\right), \quad (4)$$

$$n(x) = n_{\text{int}} \exp\left(\frac{q[\varphi(x) - F_n(x)]}{k_B T}\right), \quad (5)$$

$$J_p(x) = -qp(x)\mu_p \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) - \mu_p k_B T \frac{\partial}{\partial x} p(x), \quad (6)$$

$$J_n(x) = -qn(x)\mu_n \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) + \mu_n k_B T \frac{\partial}{\partial x} n(x), \quad (8)$$

$$n_{\text{int}} = N_{\text{eff}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (7)$$

$F_n(p)(x)$ es el potencial de Fermi de electrones (huecos), $\mu_n(p)$ es la movilidad de electrones (huecos), k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura, N_{eff} es la densidad efectiva de estados y E_g es la banda prohibida del semiconductor. Al sustituir las ecuaciones 4-8 en 1-3, el sistema de ecuaciones diferenciales parciales se vuelve de segundo orden y no lineal. En nuestro caso, el sistema lo resolvimos numéricamente para obtener la densidad total de corriente en función del voltaje en sus terminales y validado con resultados teóricos reportados en la literatura [8]. En la Figura 4 se muestra la curva característica que describe el comportamiento eléctrico de la CSO de la Figura 1 obtenida con los parámetros reportados en la Tabla 1 bajo iluminación incluyendo el perfil de fotones de la Figura 3.

Tabla 1. Parámetros utilizados para obtener los resultados de simulación

Parámetros	Símbolo	Valor Numérico
Banda prohibida	E_g	1.1 eV
Constante dieléctrica	ϵ	$3.4\epsilon_0$
Densidad efectiva de estados	N_{eff}	$2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Distancia promedio del par electrón-hueco	a	1.12 nm
Razón de decaimiento	k_f	$3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
Movilidad de electrones	μ_n	$9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

Movilidad de huecos	μ_p	$7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Razón de generación	G	$9.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
Espesor de la capa activa	d	90 nm

Voltaje (V)

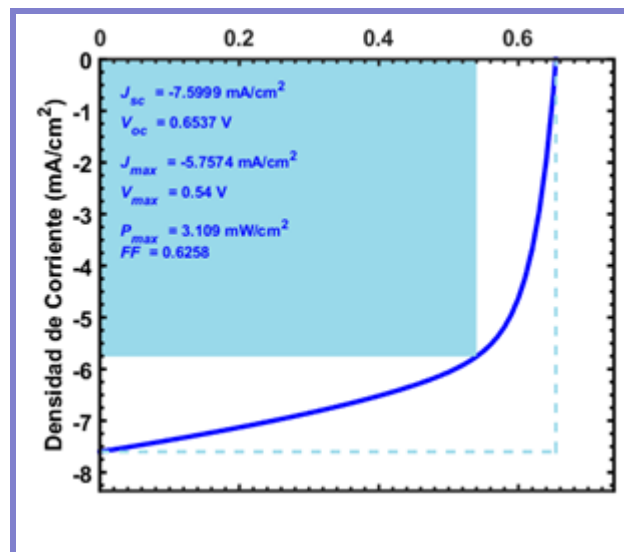


Figura 4. Curva J-V característica de una CSO bajo iluminación

El resultado más relevante de la Figura 4 es la potencia máxima generada igual a 3.109 mW/cm², el cual al dividirlo entre 100 mW/cm², que es la potencia total incidente obtenida del espectro estándar AM 1.5, la eficiencia de la CSO resulta de 3.109%. Este resultado es menor que el 20% del flujo de fotones que llega a la capa activa, lo que significa que no todas las cargas que generan estos fotones logran llegar a los electrodos debido a los mecanismos de recombinación que ocurren al interior del semiconductor.

Es importante hacer notar que si comparamos el valor de eficiencia teórico obtenido con el record del 11% que se ha reportado para CSO experimentales [9], nos damos cuenta que resulta ser muy bajo. Esto se debe a que la estructura tomada como ejemplo no tiene espesores

optimizados y se realizó empleando materiales con propiedades inferiores a los utilizados en las CSO con mayor eficiencia hasta la fecha, debido a que el interés de este trabajo ha sido principalmente presentar la metodología que hemos implementado para realizar nuestro análisis de estos dispositivos.

III. Conclusiones

En este trabajo se presenta una herramienta que permite analizar teóricamente los procesos ópticos y eléctricos de una celda solar orgánica, permitiendo así entender los mecanismos físicos que ocurren en su interior y proponer mejoras para incrementar su desempeño.

IV. Referencias

- [1] Jørgensen, M., Norrman, K., Krebs., F.C., 2008. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 686–714.
- [2] Pettersson, L.A.A. , Roman, L.S., Inganäs, O., 1999. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics* 86, 487-496.
- [3] Paez-García,P., Cabrera-Arenas, V., Resendiz-Mendoza , L., 2012. Solar light absorption in organic photovoltaic devices based on P3HT:PCBM blend films, 8th International Caribbean Conference on Devices, Circuits and Systems (ICCDCS), Playa del Carmen , México, 2012. DOI: 10.1109/ICCDCS.2012.6188883
- [4] Quiroz-Sánchez, J.C., Cabrera-Arenas, V., Villa-Angulo, C., 2015. Optimization of organic photovoltaic device performance via exciton generation profile adjustment. *Journal of Photonics for Energy*, 5, 052098.
- [5] Ramírez, O., Cabrera, V., Reséndiz, L.M., 2014. Optimum Ratio Of Electron-To-Hole Mobility In P3HT:PCBM Organic Solar Cells, *Optical and Quantum Electronics*, 46,1291.
- [6] Koster, L.J.A. , Smits, E.C.P., Mihailetschi, V.D., Blom, P.W.M., 2005. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Physical Review B* 72, 085205.
- [7] Namkoong, G. , Boland, P., Lee, K. , Dean, J. , 2010. Design of organic tandem solar cells using PCPDTBT:PC61BM and P3HT:PC71BM, *Journal of Applied Physics* 107, 124515.
- [8] Hernández-García, L.F., Cabrera-Arenas, V., Reséndiz-Mendoza, L.M., 2015. On the convergence of the algorithm for simulating organic solar cells, *Computer Physics Communications* 196, 372–379.

[9] Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., 2015. Solar cell efficiency tables (version 47). Prog. Photovolt: Res. Appl. 24, 3-11 (2015).