

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
Departamento de Física



Estudio de eficiencia de Celdas Solares Orgánicas

Felipe Alexis Recabal Rivas

Profesor Guía: Felipe Herrera Urbina

**Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico.**

Santiago - Chile

2018

© Felipe Alexis Recabal Rivas, 2018
Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial Chile

Estudio de eficiencia de Celdas Solares Orgánicas

Felipe Alexis Recabal Rivas

Este trabajo de titulación fue elaborado bajo la supervisión del profesor Dr. Felipe Herrera Urbina del Departamento de Física y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora del candidato, Dr. Guillermo Romero, Dr. Dinesh Singh y Dr. Ernesto Gramsch.

Dr. Guillermo Romero _____

Dr. Dinesh Singh _____

Dr. Ernesto Gramsch _____

Dr. Daniel Serafini
Jefe de Carrera

Resumen

En este trabajo se estudia la eficiencia termodinámica de las celdas solares orgánicas usando el modelo de balance detallado en límite radiativo. Desarrollamos un código Matlab para estimar la eficiencia máxima alcanzada por una celda solar orgánica tomando en consideración el espectro de radiación solar *AM1.5* y el espectro de absorción de materiales comúnmente utilizados como región activa de una celda.

Nuestros resultados difieren de los valores experimentales reportados en literatura, los cuales son significativamente menores a las eficiencias máximas obtenidas por el modelo de balance detallado. En contraste, el modelo tiene un poder predictivo mucho mayor al ser aplicado a celdas solares basadas en silicio. Para explicar las diferencias entre la eficiencia termodinámica y la experimental, detallamos en esta tesis cuáles son los procesos involucrados en la generación de corriente eléctrica en una celda solar orgánica que no son tomados en cuenta en el modelo de balance detallado.

Por último, desarrollamos un código MATLAB para determinar la eficiencia termodinámica máxima de una celda solar de pigmento (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC), en base a un modelo de balance detallado modificado para considerar la recombinación no-radiativa y procesos de transferencia de carga. Para estimar la eficiencia de una DSSC basada en dióxido de titanio, utilizamos el espectro de radiación solar *AM1.5*, junto con el espectro de absorción del pigmento orgánico y las energías relativas de los materiales que componen la celda. Comparamos nuestros resultados de eficiencia máxima con valores reportados experimentalmente para algunos pigmentos comunes, obteniendo un acuerdo satisfactorio.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi familia y amigos, quienes siempre tuvieron confianza en mí y fueron capaces de comprenderme, apoyarme y sacrificarse cuando más necesité entregarle tiempo a mis estudios. Sobre todo, dedico este trabajo a mi hijo Rafael, quien llegó a mi vida mientras cursaba mi pregrado, y no ha sido más que alegría y motivación para seguir adelante.

Agradecimientos

Agradezco al Profesor Mario Vera, quien en el preuniversitario fue capaz de entregarme las herramientas y el gusto por la física y las matemáticas.

Agradezco a mis Padres por siempre estar dispuestos en acompañarme y apoyarme en mi desarrollo académico y personal.

Agradezco a mi pareja, Camila Barrios, y mi hijo, Rafael Recabal, por brindarme amor y motivación a diario.

Por último, agradezco al Profesor Felipe Herrera por su disposición y tiempo en el desarrollo de este Tesis a nivel académico y personal.

Tabla de contenidos

Índice de tablas	viii
Índice de ilustraciones	ix
Introducción	1
1 Dispositivos fotovoltaicos	3
1.1 Problema energético-ambiental mundial	3
1.1.1 Consumo de energía actual	3
1.1.2 Efecto invernadero	4
1.2 Energía Solar	5
1.2.1 Modelo de radiación solar	6
1.2.2 Situación en Chile	7
1.3 Dispositivos fotovoltaicos	9
1.3.1 Funcionamiento básico	9
1.3.2 Inorgánicos v/s Orgánicos	13
2 Límite de eficiencia de celdas solares orgánicas	17
2.1 Naturaleza de semiconductores orgánicos	17
2.2 Bandas de energía y absorción	18
2.3 Estimación de eficiencia para celdas solares orgánicas	22
2.3.1 Modelo de balance detallado en límite radiativo	22
2.3.2 Aplicación a las celdas solares orgánicas	25
2.3.3 Eficiencia radiativa de una heterojuntura polímero-fullereno	28
3 Generación de corriente en celdas solares orgánicas	30
3.1 Absorción de fotones	31
3.2 Difusión de excitones	33
3.3 Formación de estados de transferencia de carga	35
3.4 Disociación de estado de transferencia de carga	36
3.5 Transporte de carga	37
3.6 Colección de portadores de carga	40

4 Eficiencia de celdas solares sensibilizada por pigmento (DSSC)	42
4.1 Estructura general de una DSSC	42
4.2 Funcionamiento DSSC	45
4.2.1 Producción de electrón excitado	47
4.2.2 Electrón en estado excitado	47
4.2.3 Electrón en film mesoporoso	48
4.2.4 Pigmento oxidado	49
4.2.5 Electrón en contra-electrodo	50
4.3 Modelo de balance detallado	50
4.3.1 Aplicación a celdas solares de pigmento	53
Conclusión	56
Glosario	57
Referencias bibliográficas	59

Índice de tablas

1.1	Fuentes energéticas consumidas a nivel mundial y en Chile el 2017.	4
1.2	Payback energético de distintas celdas solares.	16
1.3	Perjuicios ambientales de diferentes celdas solares en un ciclo de vida.	16
4.1	Comparación de eficiencias según modelo de balance detallado y valores experimentales.	55

Índice de ilustraciones

1.1 Consumo energético per cápita a nivel mundial.	4
1.2 Efecto invernadero producido por alta concentración de CO ₂ en la atmósfera.	5
1.3 Generación de energías renovables y solar en Chile.	6
1.4 Espectro solar en base a radiación de cuerpo, espectro estandar nivel global y en Antofagasta.	7
1.5 Intensidad de la radición solar a lo largo del mundo.	8
1.6 Densidad de portadores en un semiconductor en equilibrio y fuera del equilibrio. . . .	9
1.7 Fotogeneración y recombinación de portadores de carga en un semiconductor. . . .	11
1.8 Bandas de energía en celda solar de homojuntura <i>p</i> – <i>n</i>	12
1.9 Curva corriente-voltaje característica de celdas solares.	13
1.10 Registro histórico de eficiencias máximas alcanzadas por diferentes celdas solares. .	15
2.1 Orbitales resultantes de la hibridación <i>sp</i> ²	18
2.2 Formación de moléculas con átomos hibridados <i>sp</i> ²	18
2.3 Niveles de energía al aumentar el número de moléculas.	19
2.4 DOS en semiconductores inorgánicos y en semiconductores orgánicos.	20
2.5 Niveles de energía en distintas estructuras orgánicas	20
2.6 Transiciones electrónicas en moléculas.	21
2.7 Diferencia en coeficiente de absorción entre semiconductor orgánico e inorgánico. .	22
2.8 Celda solar de homojuntura p-n captando radiación desde el Sol.	23
2.9 Eficiencia según modelo de Shockley-Queisser.	24
2.10 Eficiencia utilizando modelo balance detallado para celdas solares orgánicas.. . .	26
2.11 Corriente de corto circuito utilizando modelo balance detallado para celdas solares orgánicas.	26
2.12 Voltaje de circuito abierto utilizando modelo balance detallado para celdas solares orgánicas.	27
2.13 Configuraciones de eficiencia máxima de modelo balance detallado para celdas solares orgánicas.	27
2.14 Estructura celda solar orgánica basada en polímero-fullereno.	28
2.15 Coeficiente de absorción de PCDTBT:PC ₇₀ BM.	29
2.16 Curva corriente-voltaje experimental y teórica para celda basada en PCDTBT:PC ₇₀ BM. .	29
3.1 Procesos de producción de corriente en celdas solares orgánicas.	30
3.2 Nivel de deslocalización en excitón de Frenkel y Wannier	32

3.3	Efecto de lámina espaciadora de TiO_x en la absorción de radiación en la celda.	32
3.4	Estructura general de celda BHJ en comparativa con celda solar orgánica ideal.	33
3.5	Mecanismos de difusión de excitones en semiconductores orgánicos.	34
3.6	Formación de estados de transferencia de carga.	35
3.7	Producción de portadores de carga en base a estados de transferencia de carga. . . .	35
3.8	Niveles energéticos en una celda solar orgánica basada en $P_3HT:PCBM$	36
3.9	Movimiento de cargas dentro del semiconductor orgánico según el modelo de desorden Gaussiano.	37
3.10	Modelos de recombinación de portadores de carga durante su transporte.	39
3.11	Interfase metal-orgánica para la colección de portadores.	40
3.12	Comportamiento de barrera de potencial en interfase metal-orgánica.	41
4.1	Estructura general de DSSC.	43
4.2	Ejemplos de pigmentos comerciales utilizados en DSSC.	44
4.3	Construcción de niveles energéticos en sistema redox.	45
4.4	Fases para la producción de corriente eléctrica en DSSC	46
4.5	Absortividad de pigmento (N3) y film mesoporoso (TiO_2).	47
4.6	Campo eléctrico en interfase ánodo/electrolito.	48
4.7	Sistema de balance detallado para DSSC.	51
4.8	Absortividades de diferentes pigmentos.	53
4.9	Niveles energéticos de la DSSC con diferentes pigmentos.	53
4.10	Voltaje de circuito abierto en función de la energía TiO_2 para diferentes pigmentos. .	54
4.11	Eficiencia en función de la energía TiO_2 para diferentes pigmentos.	54

Introducción

En un contexto de aumento constante del consumo energético per cápita con una matriz principalmente abastecida por fuentes de energía fósil, problemas como el futuro agotamiento de las fuentes de energía y el alto impacto ambiental derivado de su consumo, han ido tomando cada vez más relevancia a nivel mundial. Las posibles soluciones para dichos problemas han estado fuertemente ligadas a las fuentes de energía renovable. Una de las fuentes renovables con grandes potencialidades, debido a ser constante, inagotable y capaz de suplir las necesidades energéticas actuales, es la energía solar, que ha sustentado el desarrollo de vida en la Tierra y actualmente es convertida en energía eléctrica para el consumo humano.

Para esto último se ha investigado en celdas solares fotovoltaicas, como estructuras capaces de convertir la radiación solar en energía eléctrica. Como consecuencia de la investigación en esta área, se ha logrado que celdas solares tengan avances significativos en aumento de desempeño, disminución de costos de fabricación, mayor tiempo de vida, mayor facilidad en construcción, menores costos operacionales y disminución de efectos nocivos al ambiente. Pero vale recalcar que algunas de las más novedosas y más atractivas celdas solares, aun no han logrado escalar hasta su desarrollo industrial, siendo solo producidas a nivel de laboratorio.

En ese sentido, las celdas solares orgánicas y derivadas de materiales orgánicas, han mostrado menor costo de fabricación y más facilidad en su construcción, en comparación a celdas solares basadas en materiales inorgánicos, aunque con una menor eficiencia en el proceso de conversión de energía solar en eléctrica. Este último parámetro puede ser decisivo al momento de escoger por cuál tecnología optar.

Considerando el desafío que presenta la eficiencia en celdas basadas en materiales orgánicos, esta tesis busca determinar la eficiencia máxima alcanzada en celdas solares orgánicas (OSC) y celdas de pigmento (DSSC), con el fin de determinar potencial teórico, además del desarrollo de un código que permita estimar eficiencias máximas que podría alcanzar una OSC o DSSC previo a su construcción. Para esto, haremos uso del modelo de balance detallado, ajustado a la física de las celdas en cada caso, utilizando su construcción y parámetros estandar disponible en la literatura. Para esto, se comienza planteando los procesos de funcionamiento de celdas solares, posteriormente entrando en detalle de los procesos ocurridos en cada tipo celda (OSC o DSSC), realizando las respectivas modificaciones al modelo de balance detallado. Con el fin de comprender la distancia existente entre valores de eficiencia máximos teórico y los máximos registrados en la literatura, se comentarán los procesos de producción de corriente eléctrica ausentes en el modelo.

Objetivos

Objetivo principal

Construir código para determinar la eficiencia máxima de celdas solares orgánicas.

Objetivo secundario

- Construir código para estimación de eficiencia máxima de celdas solares orgánicas, introduciendo modificaciones al modelo de Shockley-Queisser para validéz en semiconductores orgánicos.
- Estudiar procesos de producción de corriente eléctrica en celdas solares orgánicas no considerados en el modelo de balance detallado.
- Construir código para estimación eficiencia máxima de celdas de pigmento, realizando modificaciones al modelo de balance detallado al introducir procesos de transferencia de carga.

Capítulo 1

Dispositivos fotovoltaicos

En el contexto del aumento del consumo energético per cápita y los daños ambientales producto de la emisión de gases de efecto invernadero debido al consumo energético basado en fuentes de energía fosil, la energía solar se ha vuelto cada vez más atractiva por ser una fuente de energía inagotable y con el potencial de satisfacer las necesidades energéticas mundiales.

Producto de los avances científicos y la producción de nuevos materiales, han aparecido dispositivos fotovoltaicos con destacables características en cuanto a costo, eficiencia y degradabilidad. Siendo en un comienzo puramente inorgánicos, con el paso del tiempo los dispositivos fotovoltaicos han comenzado a basarse en materiales orgánicos que, con una física análoga pero diferente a los materiales inorgánicos, han sido capaces de reducir los costos de inversión, exhibir notables propiedades mecánicas y facilitar los procesos de fabricación, por ejemplo.

Pese a lo anterior, el gran desafío de estructuras basadas en materiales orgánicos está en el hecho de tener una eficiencias menores a estructuras inorgánicas.

1.1 Problema energético-ambiental mundial

Al analizar el consumo energético a nivel mundial, existen dos ítems que es necesario compatibilizar: el aumento del consumo energético per cápita y la concentración de CO₂ en la atmósfera. Dado que el abastecimiento energético proviene principalmente de fuentes de energía fósil, existe inherentemente un problema energético-ambiental mundial. En dicho contexto, desde organismos gubernamentales se ha incentivado la generación y consumo de energía eléctrica proveniente de fuentes de energía renovable, de lo cual Chile también es partícipe.

1.1.1 Consumo de energía actual

Al analizar datos de consumo energético a nivel mundial, encontramos que el consumo per cápita es superior a los 6[kW], lo que excede mucho nuestros requerimientos biológicos de 2000[kcal/d] = 0,1[kW] [Würfel and Würfel, 2009]. Esta diferencia se sustenta al analizar la serie de elementos que utilizamos a diario que requieren energía, por ejemplo el celular o el auto. A lo largo del tiempo, las demandas de nuestro estilo de vida moderno han aumentado, viéndose reflejadas en

el aumento del consumo energético per cápita, como se observa en la Figura 1.1.

Cuando comenzamos a analizar las fuentes de energía utilizadas a nivel mundial (ver Tabla 1.1), vemos que la matriz energética mundial se sustenta principalmente en fuentes de energía fosil¹ (85%), de lo cual Chile tampoco escapa (79%). Surge entonces de inmediato la preocupación respecto al nivel de reservas que existen de dichos combustibles. Pese a que normalmente se siguen encontrando reservas de combustible fosil, se estima que las reservas existentes solo alcanzaría para 100 años más [Würfel and Würfel, 2009].

Tabla 1.1: Fuentes energéticas consumidas mundialmente y en Chile el año 2017. Datos tomados de [BP, 2018a].

Tipo	Fuente	[%] Mundial	[%] Chile
Fosil	Petroleo	34	48
Fosil	Carbón	28	17
Fosil	Gas	23	14
Otra	Hidroeléctrica	7	13
Otra	Nuclear	4	0
Otra	Renovable	4	8

1.1.2 Efecto invernadero

Junto a lo anterior, surge una problemática inherente del consumo de energía fosiles: el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera. La presencia de CO₂ (entre otras moléculas) en la

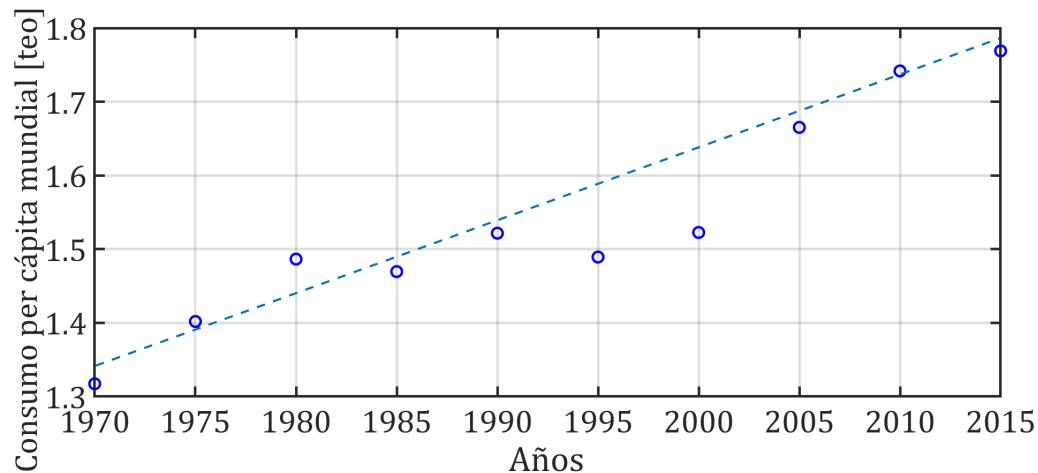


Figure 1.1: Aumento del consumo energético per cápita (medido en toneladas equivalentes de petróleo [teo]) a nivel mundial. Datos tomados de [Nations, 2015] y [BP, 2018b].

¹Fuentes energéticas producidas en la Tierra en base a una serie de procesos químicos y físicos que, debido al largo tiempo que toma en su generación, son consideradas no renovables.

atmósfera, produce que la componente infrarroja del espectro solar dirigido a la Tierra (proceso (1) en la Figura 1.2), sea absorbido en la atmósfera, produciendo el aumento de la temperatura de la atmósfera. Esto convierte a la atmósfera en una fuente de radiación térmica, emitiendo hacia el espacio y hacia la Tierra (procesos (2) y (3) en la Figura 1.2 respectivamente). La atmósfera estará entonces impidiendo que la radiación infrarroja salga de la Tierra (proceso (4) en la Figura 1.2), produciendo una trampa para la radiación infrarroja, efecto conocido como *efecto invernadero*. De esta forma, a medida que aumenta la concentración de la CO₂ en la atmósfera, la radiación infrarroja proveniente desde el Sol queda cada vez más atrapada en la Tierra, teniendo como consecuencia el aumento de la temperatura de la Tierra, proceso denominado *calentamiento global*.

Tanto el efecto invernadero como el calentamiento global, han puesto presión a nivel mundial, incentivando políticas que busquen la disminución de la emisión de gases de efecto invernadero (CO₂ entre uno de ellos), por ejemplo el Acuerdo de París. En el caso de Chile, en los últimos años las políticas públicas han estado enfocadas en abastecimiento de la matriz energéticas en base a energías renovables, permitiendo la evolución de energías renovables, en especial solar, como se muestra en la Figura 1.3.

1.2 Energía Solar

Con el fin de dar solución al problema energético-ambiental, una de las fuentes energéticas que ha tomado relevancia nivel mundial es la energía solar, debido a las siguientes características.

- Es una fuente de energía constante.
- Tiene presencia global.
- Es inagotable ².

La alta temperatura alcanzada por el Sol en su superficie, convierte a esta estrella en una fuente de radiación electromagnética que, luego de atravesar el espacio y la atmósfera, incide en el Tierra, entregando energía que es la base para la realización de una serie de procesos

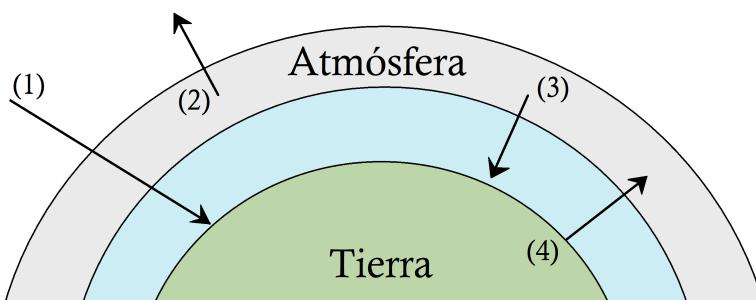


Figure 1.2: Efecto invernadero producido por la alta concentración de CO₂ en la atmósfera. Parte de la radiación incidente desde el Sol (1) es absorbida por la atmósfera, convirtiéndola en fuente de emisión hacia el espacio (2) y hacia la Tierra (3), impidiendo que escape la radiación emitida por la Tierra (4).

²Referente al tiempo estimado de vida restante del sol de 10⁹ años.

biológicos que permiten la vida. En específico, la cantidad promedio de potencia irradiada por superficie que incide sobre la Tierra es $1000[\text{W}/\text{m}^2]$, lo que se conoce como *constante solar*.

1.2.1 Modelo de radiación solar

Para una fuente de radiación que emite en un ángulo sólido Ω debido a su temperatura T , la ley de Planck permite determinar, en base a la densidad de estados de fotones en una cavidad y la distribución de Bose-Einstein, que la *densidad de corriente de fotones emitida* (j_γ) en un intervalo de energía de fotones $d\hbar\omega$ por un cuerpo de absorptividad $a(\hbar\omega)$ es.

$$\frac{dj_\gamma}{d\hbar\omega} = \frac{\Omega}{4\pi^3\hbar^3c^2} \frac{a(\hbar\omega)(\hbar\omega)^2}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (1.1)$$

donde $k_B = 8,617 \times 10^{-5}[\text{eV/K}]$ es la constante de Boltzmann y $\hbar = 6,582 \times 10^{-16}[\text{eVs}]$ es la constante de Planck reducida. Considerando que el fotón incidente de energía $\hbar\omega$, la *densidad de corriente energética* de fotones (j_E) emitida es.

$$\frac{dj_E}{d\hbar\omega} = \frac{\Omega}{4\pi^3\hbar^3c^2} \frac{a(\hbar\omega)(\hbar\omega)^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (1.2)$$

El modelo de Planck ha permitido comprender el tipo de radiación emitida por el Sol, modelándolo como un *cuerpo negro*, esto es

$$a(\hbar\omega) = 1 \quad (1.3)$$

a temperatura $T_S = 5.800[\text{K}]$ y ángulo sólido $\Omega_S = 6,8 \times 10^{-5}[\text{rad}]$. En la Figura 1.4 se muestra la densidad de corriente energética por intervalo de energía incidente en la Tierra ($dj_{E,\text{inc}}/d\hbar\omega$) de acuerdo al modelo de cuerpo negro (ec. (1.2)). Comparando el modelo de cuerpo negro con los valores experimentales medidos en la Tierra (AM 1.5), vemos que la radiación tiende a ajustarse

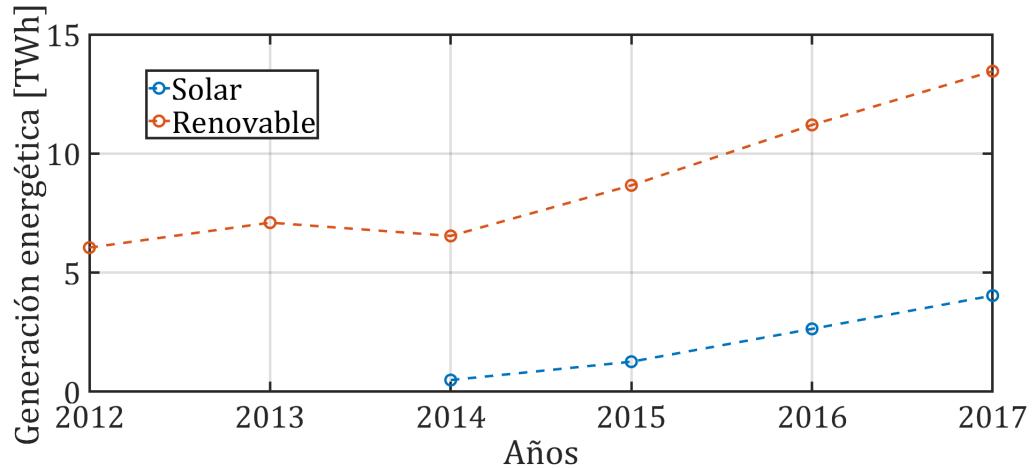


Figure 1.3: Generación de energías renovables y solar en Chile. Datos tomados de [BP, 2018a].

al modelo, salvo las regiones del espectro solar donde hay *bandas de absorción*³ de elementos que se encuentran en la atmósfera. La Figura 1.4 muestra también que la radiación medida en Antofagasta es de mayor intensidad que el promedio mundial AM 1.5, razón por la cual el Norte de Chile se ha vuelto tan atractivo para el uso de dispositivos fotovoltaicos.

1.2.2 Situación en Chile

El gran potencial de Chile para el desarrollo de energía solar está en el norte. Como se muestra en la Figura 1.5, en lugares como el desierto de Atacama la radiación solar incidente permite acumular la mayor cantidad de energía a nivel mundial, volviéndose un lugar privilegiado para el desarrollo de investigación y producción de energía solar.

A nivel nacional, para potenciar la generación distribuida⁴, la modificación de la ley 20.571 (relacionada al *netbilling*) modifica el máximo de venta de excedentes producidos por un particular desde 100[kW] a 300[kW]. De esta forma, se permite disminuir el tiempo de retorno de la inversión (*payback*⁵) realizada en, por ejemplo, paneles solares fotovoltaicos. Esto, junto a otros factores, permite entender el aumentando la generación en energía solar en un 22,1% anual [CNE, 2018].

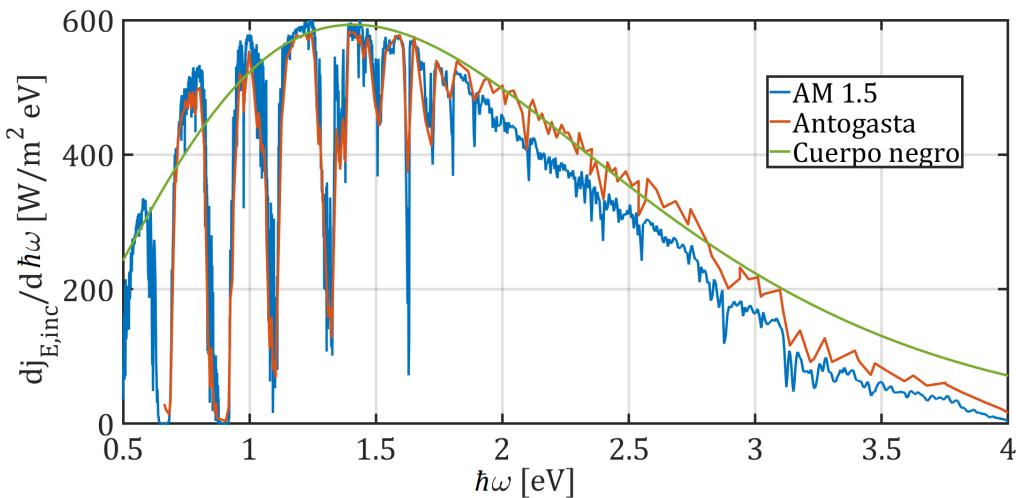


Figure 1.4: Densidad de corriente energética incidente en la Tierra por intervalo de energía ($dj_E/d\hbar\omega$) según modelo de cuerpo negro (con $T_S = 5800[K]$ y $\Omega_S = 6,8 \times 10^{-5}[\text{rad}]$), valor estandar global (AM 1.5) y valor medido en Antofagasta. Datos espectrales tomados [NREL, 2003] y [CIFES, 2017].

³Regiones del espectro donde la radiación incidente es absorbida por elementos en la atmósfera y, por lo tanto, no llega a la Tierra.

⁴Fuentes conectadas a la red y cercanas al punto de consumo, por ejemplo panel solar térmico en un hogar.

⁵Tiempo necesario para el retorno de la inversión.

SOLAR RESOURCE MAP GLOBAL HORIZONTAL IRRADIATION

WORLD BANK GROUP
THE WORLD BANK
IBRD • IDA

ESMAP
Energy Sector Management Assistance Program

SOLARGIS

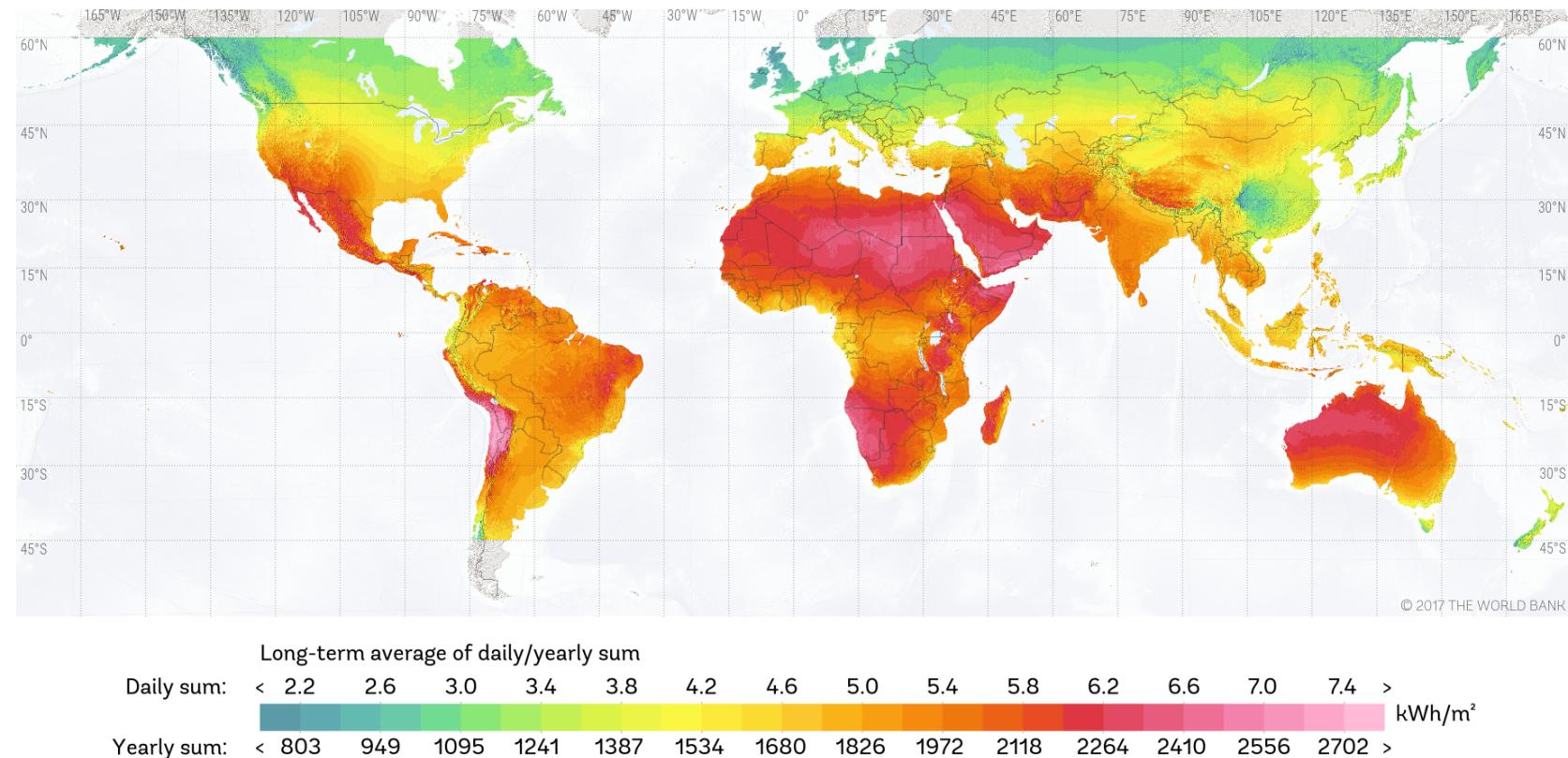


Figure 1.5: Distribución mundial de la cantidad de energía almacenada en un día ([kWh/m²d]). [Group, 2018]

1.3 Dispositivos fotovoltaicos

El primer antecedente de materiales fotovoltaico viene de Francia, donde, en 1839, Becquerel observó como un electrodo sumergido en una solución conductiva en presencia de luz, era capaz de producir una corriente eléctrica. Producto de los siguientes estudios respecto a la generación de corriente y voltaje en materiales en presencia de luz, en 1883 se produjo la primera celda solar de estado sólido, que convertía energía solar en eléctrica con una eficiencia de 1% [Kumar, 2016]. Desde entonces, los esfuerzos se han puesto en desarrollar diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos, construidos en base a diferentes materiales y en diferentes arreglos, que permitan por ejemplo desarrollar de forma más eficiente la conversión de energía solar en energía eléctrica, disminuir sus costos de fabricación y/o disminuir de los efectos nocivos al ambiente producto de su fabricación.

Para que los dispositivos fotovoltaicos puedan convertir la energía solar en energía eléctrica, son necesarios una serie de procesos que a nivel general veremos a continuación. Si bien gran parte de la matemática desarrollada no describe exactamente lo que ocurre en dispositivos fotovoltaicos basados en semiconductores orgánicos (de interés en esta tesis), el análisis es bastante pedagógico y efectivo para introducir la física y fenomenología de los procesos ocurridos en una celda solar.

1.3.1 Funcionamiento básico

Los dispositivos fotovoltaicos son generalmente construidos en base a semiconductores debido a la simplicidad para regular sus propiedades optoelectrónicas. Un característica importante para su uso en celdas solares es que en los semiconductores la corriente eléctrica es transportada por electrones y huecos, denominados en conjunto como *portadores de carga*. Debido al nivel de

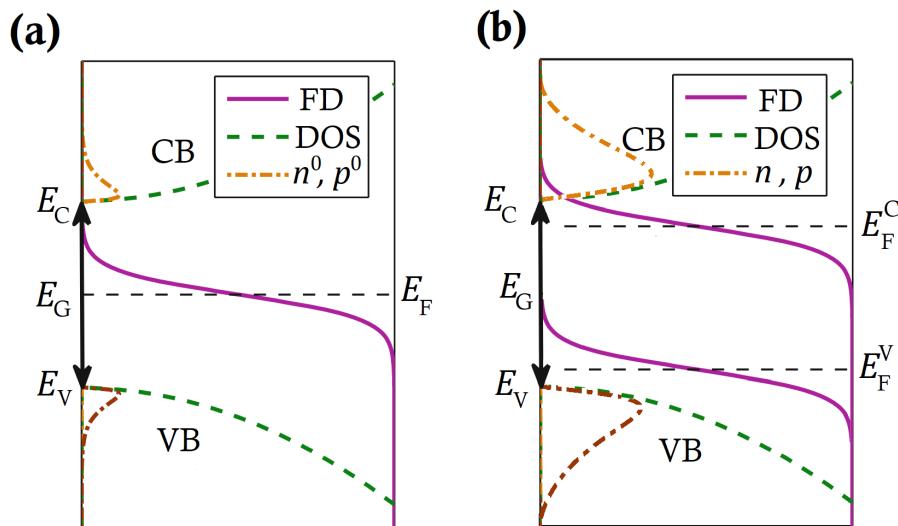


Figure 1.6: Construcción de densidad de portadores en base a densidad de estados (DOS) y distribución de Fermi-Dirac (FD) para (a) el semiconductor en equilibrio (n^0, p^0) y (b) semiconductor fuera del equilibrio (n, p). Debido a la DOS, se forma una gap (E_G) entre el límite superior de la banda de valencia (E_V) y de las bandas de conducción (E_C). Adaptado de [Tress, 2014]

superposición de las funciones de onda de los electrones en dichos materiales, los portadores de carga se encuentran distribuidos en *bandas*, esto es, una serie de estados energéticos accesibles que los portadores de carga pueden tener. En específico, existen las bandas de conducción (CB) y la banda de valencia (VB), como se muestra en la Figura 1.6. Siendo E la energía de un electrón medida respecto al *nivel de energía de vacío*⁶, las bandas estarán separadas por una diferencia energética (*gap*, E_G) entre la energía límite inferior de la banda de conducción (E_C) y la energía límite superior de la banda de valencia (E_V).

En el proceso de transporte de carga, las únicas cargas móviles, y por lo tanto a las cuales haremos referencia en adelante, serán los electrones que se encuentran en la banda de conducción y los huecos que se encuentren en la banda de valencia. Una forma de estimar su densidad, usa la distribución de Fermi-Dirac (FD, válida para electrones) y la densidad de estados (DOS), como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.6. De esta forma, las densidades de electrones n^0 y de huecos p^0 en equilibrio térmico (superíndice 0) con un reservorio a temperatura T , está dado por

$$n^0 = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) , \quad (1.4)$$

y

$$p^0 = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) , \quad (1.5)$$

respectivamente, donde N_C y N_V son las densidades de efectivas de electrones y huecos, y E_F corresponde a la energía de Fermi del material que, como se observa de la Figura 1.6 (a), representa el nivel energético en que se alcanza la mitad de la distribución de Fermi-Dirac.

Si bien la ecuación (1.4) y (1.5) permite determinar el nivel de portadores en equilibrio, el proceso de absorción de energía solar produce un aumento de la densidad de portadores. La forma de introducir esta fuente externa a la estadística anteriormente vista, es modificar la energía de Fermi. Esto significa que el semiconductor existirán dos niveles Fermi: E_F^C para los electrones y E_F^V para los huecos, modificando la densidad de electrones (ec. (1.4)) y la densidad de huecos (ec. (1.5)), según

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F^C}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F^V - E_V}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

permitiendo describir un aumento de portadores, como se observa en la Figura 1.6 (b).

Un semiconductor absorberá el fotón incidente tiene energía $\hbar\omega$ superior al gap E_G . Esto permite que un electrón en la banda de valencia se excite hasta alcanzar la banda de conducción, generando un hueco en la banda de valencia, como se muestra en la Figura 1.7. En caso que los portadores de carga no sean extraídos de la estructura, luego de un tiempo τ_e (para electrones) y τ_h (para huecos), estos recombinarán. Su recombinación puede ser radiativa (emitiendo un fotón) o no radiativa (perdiendo la energía en el material).

El aumento de portadores de carga dentro del semiconductor generará un aumento del número

⁶Nivel de energía alcanzada cuando electrón deja el material.

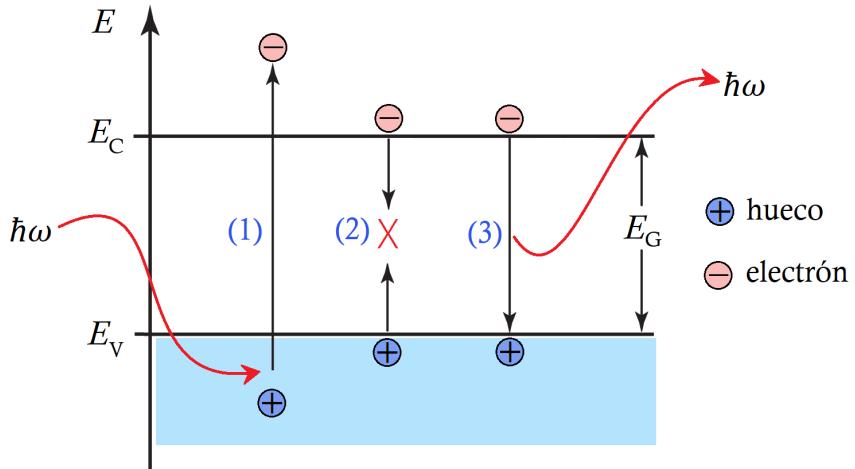


Figure 1.7: (1) Proceso de absorción de fotones y recombinación de portadores de carga (2) no radiativa y (3) radiativa.

de partículas en su interior. Por lo tanto, el dispositivo primeramente estará transformando la energía solar en energía química μ [Würfel and Würfel, 2009].

Ya habiendo fotogenerado portadores de carga dentro del semiconductor, es necesario que el dispositivo fotovoltaico construido en base a semiconductores sea capaz de producir un movimiento de cargas que permita su extracción, produciendo una corriente eléctrica al pasar por una resistencia externa. Para lograrlo, las fuerzas motrices de los portadores de carga son la *corriente de arraste*, j_{drift} , debido al campo eléctrico, y la *corriente de difusión*, j_{diff} , debido al gradiente de concentración. Si bien la intensidad y distribución de dichas fuerzas dependerá de la forma de construcción del dispositivo fotovoltaico, ambos procesos pueden ocurrir simultáneamente, produciendo una densidad de corriente de electrones $j_{Q,e}$ y de huecos $j_{Q,h}$,

$$j_{Q,e} = j_{\text{drift}}^e + j_{\text{diff}}^e = nb_n \nabla E_F^C \quad (1.8)$$

$$j_{Q,h} = j_{\text{drift}}^h + j_{\text{diff}}^h = pb_p \nabla E_F^V \quad (1.9)$$

donde b_n es la movilidad de electrones y b_p es la movilidad de huecos y ∇E_F es el gradiente de la energía de Fermi. De esta forma, haciendo uso de las fuerzas motrices del dispositivo fotovoltaico, estaremos transformando la energía química en energía eléctrica [Würfel and Würfel, 2009].

En base a la ecuación (1.8) y (1.9), se deriva que cualquier celda solar en equilibrio térmico deberá mantener constante su energía de Fermi para no producir corriente eléctrica, como se observa en la Figura 1.8 (a). En caso contrario, durante su funcionamiento, como se muestra en la Figura 1.8 (b), se requiere un gradiente de la energía del Fermi dentro del dispositivo para permitir que los electrones que se encuentran en la banda de conducción y los huecos que se encuentran en la banda de valencia, puedan moverse hacia el cátodo y el ánodo de la celda, respectivamente.

El cambio en la energía de Fermi de los portadores a lo largo de la celda, tienen como consecuencia un cambio en la energía que cada portador de carga será capaz de liberar al ser extraídos de la celda y pasar por una resistencia externa. La forma de cuantificar la energía que la celda es capaz de entregar, es la diferencia entre las energías de Fermi en los extremos del dispositivo,

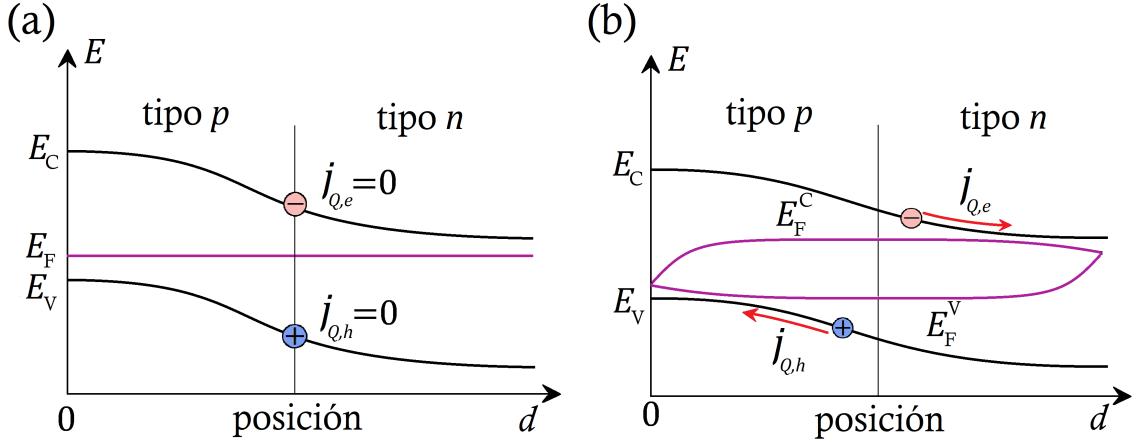


Figure 1.8: Distribución de niveles energéticos a lo largo de una celda solar de homojuntura $p - n$ de largo d (a) en equilibrio y (b) en funcionamiento (fuera del equilibrio). Gradiente de energía de Fermi de la banda de conducción (∇E_F^C) produce una densidad de corriente de electrones ($j_{Q,e}$) y gradiente de energía de Fermi de la banda de valencia (∇E_F^V) produce una densidad de corriente de huecos ($j_{Q,h}$).

medido como voltaje V . Debido a las fuerzas motrices dentro de la celdas, esta no tendrán necesariamente un comportamiento ohmico. Por lo tanto, una forma de caracterizar su desempeño es con su curva de *corriente-voltaje*.

Analizando estructuras clásicas de celdas, el comportamiento de la *densidad de corriente de carga* (j_Q) está dado por la siguiente relación [Würfel and Würfel, 2009]

$$j_Q(V) = j_{Q,SC} - j_{Q,S} \left(\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right) \quad (1.10)$$

donde j_S es la corriente de saturación, j_{SC} es la corriente de corto-circuito y n es un factor de idealidad. La corriente de saturación guarda relación a los procesos de generación y recombinación de la celda en equilibrio, mientras la corriente de corto circuito depende de la absorción de radiación incidente y el factor de idealidad depende del tipo de recombinación presente en el dispositivo.

En la Figura 1.9 se muestra la curva corriente-voltaje predicha por la ecuación (1.10). La corriente máxima alcanzada por la celda, j_{SC} , ocurre cuando el voltaje es cero (condición de corto-circuito, SC). Por otro lado, la voltaje máximo alcanzado por la celda, V_{OC} , ocurre cuando la corriente es cero (condición de circuito-aberto, OC), que, en base a la ecuación (1.10), es.

$$V_{OC} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{j_{Q,SC}}{j_{Q,S}} + 1 \right) \quad (1.11)$$

Por lo tanto, la densidad de corriente energética extraída del dispositivo está dada por,

$$j_{E,ext}(V) = j_Q(V)V \quad (1.12)$$

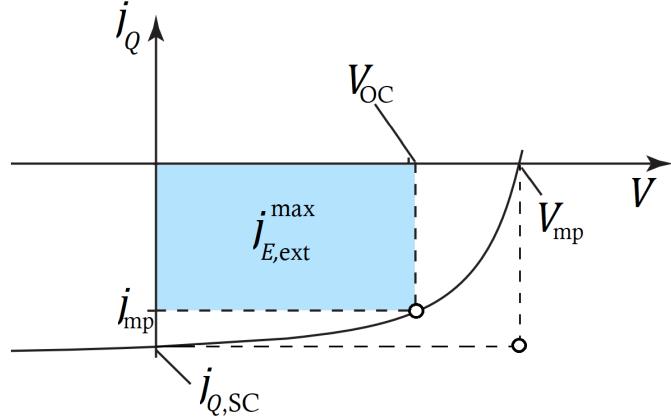


Figure 1.9: Curva corriente-voltaje característica de celdas solares. Rectángulo interior corresponde a la densidad de corriente energética máxima extraída ($j_{E,ext}^{\max}$) del dispositivo en un configuración de voltaje (V_{mp}) y densidad de corriente de carga (j_{mp}). Adaptado de [Tress, 2014].

pudiendo optimizarse en una configuración de voltaje (V_{mp}) que maximiza la densidad de corriente energética, $j_{E,ext}^{\max}$ ($= j_Q(V_{mp})V_{mp}$).

Para determinar la eficiencia máxima del dispositivo, es necesario hacer la razón entre la densidad de corriente energética máxima extraída $j_{E,ext}^{\max}$ y la densidad de corriente indicente $j_{E,inc}$. $j_{E,inc}$ se determina integrando el espectro solar $dj_{E,inc}/d\hbar\omega$, pudiendo considerarse el modelo de cuerpo negro (ec.(1.2)) o un espectro estandar (ver Figura 1.4). Así, la eficiencia máxima (η^{\max}) corresponde a

$$\eta^{\max} = \frac{j_{E,ext}^{\max}}{j_{E,inc}} \equiv FF \frac{V_{OC} \times j_{Q,SC}}{j_{E,inc}} \quad (1.13)$$

donde el factor de forma (*fill factor*, FF) corresponde a la razón entre el área del rectángulo interior y exterior de la Figura 1.9.

1.3.2 Inorgánicos v/s Orgánicos

Durante más de 100 años, se han desarrollado una gran cantidad de dispositivos fotovoltaicos, agrupados, hasta el momento, en 4 generaciones. Estas son [Kumar, 2016]:

- **Primera generación:** Las celdas solares de esta generación se caracterizan por su alta eficiencias, alto costo de inversión y difícil fabricación. Se encuentran basadas en silicio puro, ya sea en forma cristalina (Si-c) o policristalina (Si-p), que, haciendo uso de la técnica de *dopaje*⁷, permite utilizarlo en su tipo *n* (mayor concentración y conductividad b_e de electrones) y tipo *p* (mayor concentración y conductividad b_h de huecos). La estructura se basa en una homojuntura⁸ *p* – *n*, donde el Si tipo *n* es puesto en contacto con el Si tipo *p*, produciendo que sus fuerzas motrices sean capaz de llevar los electrones y los huecos hacia el cátodo y ánodo de la celda, respectivamente.
- **Segunda generación:** Las celdas solares de esta generación se caracterizan por su menor eficiencia, menor costo de inversión y en utilizar materiales en forma films, por lo que su es-

⁷Introducción de impurezas en la red de átomos, modificando las propiedades de conducción de portadores de carga.

⁸Juntura del mismo material.

tructura tiende a ser amorfa. La disminución de la eficiencia va de la mano con la estructura amorfa, que, en comparación a materiales cristalinos, favorece el procesos de recombinación y dificulta el transporte de portadores de carga dentro del material. Dentro de esta generación se encuentran celdas basadas en silicio amorfo (Si-a), CIGS ($CuIn_{(1-x)}Ga_xSe_2$) y telurio de cadmio (CdTe). Pese a la disminución de costo, su fabricación produce elementos tóxicos y dañinos al ambiente.

- **Tercera generación:** Las celdas solares de esta generación se caracterizan en disminuir los costos de fabricación. Dentro de esta generación se encuentran las celdas solares basadas en arseniuro de galio (GaAs), de quantum dot (QDSC), de pigmento (DSSC) y celdas solares orgánicas (OSC).

Para el caso de OSC y DSSC, se introducen materiales orgánicas en su estructura, mejorando la absorción de radiación y facilitando la fabricación del dispositivo. Así, la celda se puede construir en base a materiales *aceptor* y *donor*, equivalente a tipo *n* y tipo *p*, respectivamente. Si bien los procesos físico que ocurren son equivalentes a los vistos a dispositivos basados en materiales inorgánicos, al entrar en detalles aparecen nuevos procesos que inherentemente disminuyen su eficiencia, como veremos en el Capítulo 3.

- **Cuarta generación:** Las celdas solares de esta generación se caracterizan bajos costos y alta eficiencia. Dentro de esta generación se encuentran celdas híbrido orgánico-inorgánico y organometálica (perovskita).

Un recuento de las máximas eficiencias alcanzadas por cada clase de dispositivo se muestra en la Figura 1.10, donde se observa que para distintos dispositivos fotovoltaicos (excluyendo los casos de multijunturas y con concentrador óptico), las eficiencias no superan el 30%. En muchos casos el comportamiento alcanza un plateau debido a no poder superar las limitaciones puestas por la misma estructura del dispositivo.

Producto de la disminución de costos, la ausencia de elementos nocivos en su fabricación y la facilidad de fabricación, las celdas agrupadas en 3era y 4ta generación son atractivas. Una forma indirecta de medir la facilidad de su fabricación es con el *payback energético*⁹ que, como se muestra en la Tabla 1.2, es menor en celdas solares orgánicas. Aunque aun no han alcanzado mayor masividad (10% al año 2009 [Edenhofer et al., 2011]), siguen investigándose y desarrollándose a nivel de laboratorio.

⁹Tiempo necesario para el retorno de la energía invertida en el desarrollo del dispositivo.

Best Research-Cell Efficiencies

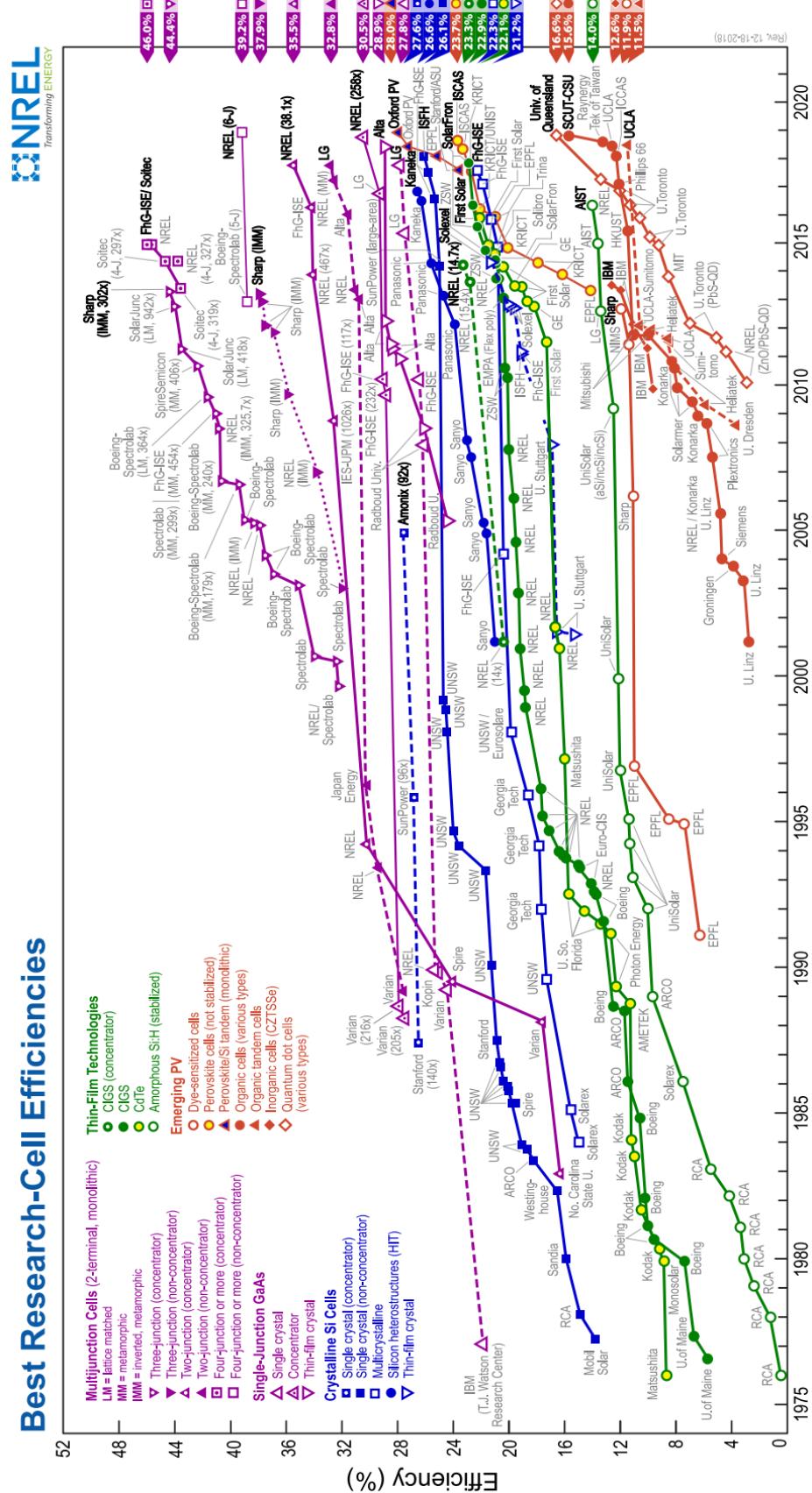


Figure 1.10. Registro histórico de eficiencias máximas alcanzadas para diferentes tipos de celdas. [NREL, 2018].

Tabla 1.2: Payback energético de distintas celdas solares. Datos tomados de [Espinosa et al., 2012].

Tipo de celda	Pay back energético [años]
Si-c y Si-p	1,62 - 4,12
Si-a	1,13
GaAs	2,36 - 5
CdTe	0,73 - 1,61
CIGS	2,02 - 2,26
OSC	0,2 - 4

Si bien teóricamente las celdas solares no producen ninguna clase de líquido, gas o sólido, como producto de su funcionamiento y según el cuidado en su manejo, toda celda solar puede generar perjuicios a nivel ambiental (medido como gramos de CO₂ por kWh) durante su ciclo de vida (generalmente 20 a 30 años [Edenhofer et al., 2011]). Como se muestra en la Tabla 1.3, celdas solares de generaciones más avanzadas permiten la disminución de gases de efecto invernadero por ciclo de vida.

En base a lo anterior, se observa que la energía proveniente de celdas solares de 3era y 4ta generación son atractivas para su potencial desarrollo a nivel industrial. Si bien la eficiencia sigue siendo una limitante al compararlas con celdas de generaciones anteriores o de estructuras de multijuntura, es necesario recordar que bastaría con cubrir el 0,1% de la Tierra con celdas solares de 10% de eficiencia para cubrir todas las necesidades energéticas humanas [Grätzel, 2005].

Tabla 1.3: Promedio de perjuicios ambientales, en gases de efecto invernadero equivalente, de diferentes celdas solares por ciclo de vida. Datos tomados de [Edenhofer et al., 2011].

Tipo de celda	Perjuicios ambientales[g CO ₂ /kWh]
Si-c	72,8
Si-p	56,4
Si-a	24,3
CdTe	20,2
DSSC	23,2
QDDSC	5,1

Capítulo 2

Límite de eficiencia de celdas solares orgánicas

Los semiconductores orgánicos son una clase de materiales orgánicos compuestos de hidrocarburos insaturados¹ con estructura química aromática conjugada². Si bien debido a su baja conductividad son semejantes a materiales aislantes, las siguientes propiedades hacen que sean considerados semiconductores [Kumar, 2016]:

- Portadores de carga creados o inyectados permite conducir corriente eléctrica.
- Gap de energía en un rango de 1,2 a 3,5[eV].
- Aumento de portadores de carga en función de la temperatura.

A continuación veremos de donde derivan las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores orgánicos, permitiendo entender las similitudes y las diferencias con semiconductores inorgánicos, para posteriormente realizar modificaciones al modelo clásico de balance detallado que permite estimar la eficiencia de estructuras inorgánicas.

2.1 Naturaleza de semiconductores orgánicos

En semiconductores orgánicos, el “esqueleto” de las moléculas que lo componen es de átomos de carbono. Para la formación de dichas moléculas, los átomos de carbono realizan una combinación de sus orbitales en el proceso denominado *hibridación*, que le permite a la molécula minimizar su energía. En este proceso participan sus electrones de valencia, es decir, los dos electrones que se encuentran en el orbital $2s$ y dos electrones que se encuentran en el orbital $2p$ del átomo de carbono. Para el caso específico de semiconductores orgánicos, es relevante la hibridación sp^2 , ya que entrega un electrón deslocalizado que aporta en el proceso de transferencia de portadores de carga. De la Figura 2.1, se observa que la hibridación sp^2 permite la formación de 3 orbitales $2sp^2$, con un electrón cada uno, y un orbital $2p_z$, con un electrón que no realizó el proceso de hibridación.

¹Presencia de enlaces dobles o triple a lo largo de la cadena.

²Estructura plana de enlaces simples y dobles.

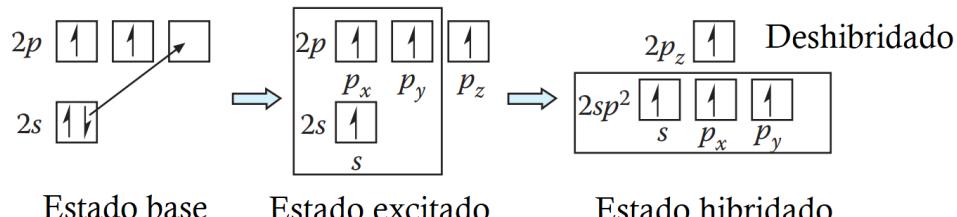


Figure 2.1: Hibridación sp^2 permite que el átomo de carbono construya tres orbitales hibridados $2sp^2$ y uno sin hibridar $2p_z$. Adaptado de [Kumar, 2016]

Al momento de la formación de moléculas, los electrones de los orbitales $2sp^2$ realizan enlace covalente, denominado enlace σ , con los átomos cercanos, permitiendo minimizar la energía en una estructura plana de 120° entre cada enlace. Por otra parte, el orbital $2p_z$, que contiene el electrón deshíbrido, se superpone con el orbital $2p_z$ de los átomos adyacentes formando enlaces π , como se muestra en la Figura 2.2. Este último enlace permite la formación de un orbital molecular π que actúan en el transporte de portadores de carga debido a lo débil del enlace en comparación al enlace covalente. Es por esto que moléculas en base a estructuras planas, como compuestos aromáticos, son tan relevantes como estructuras para semiconductores orgánicos [Tress, 2014].

2.2 Bandas de energía y absorción

Los electrones en el orbital molecular π pueden encontrarse en su estado base *bonding* (π) o en su estado excitado *antibonding* (π^*), siendo el estado bonding menos energético que el anti-bonding, como se ve en la Figura 2.3. Definida la ocupación de dichos estados, se generará en la molécula una diferencia energética entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Haciendo la equivalencia con semiconductores inorgánicos, los electrones y huecos disponibles para el transporte de carga estarán en el nivel LUMO y HOMO con energías E_{LUMO} y E_{HOMO} respectivamente, cuya diferencia constituye un

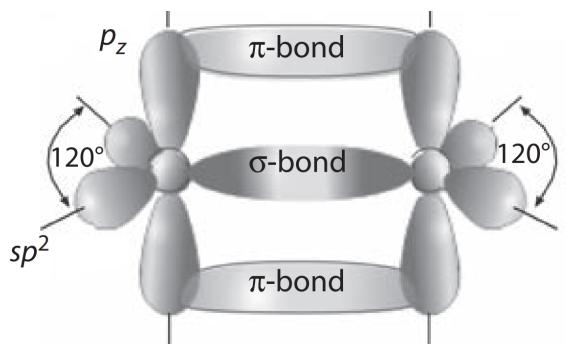


Figure 2.2: Formación de enlaces σ entre electrones en orbitales $2sp^2$ y enlace π entre electrones de orbitales $2p_z$. Hibridación sp^2 produce moléculas de estructura plana con ángulo de 120° entre enlaces σ . Fuente [Kumar, 2016].

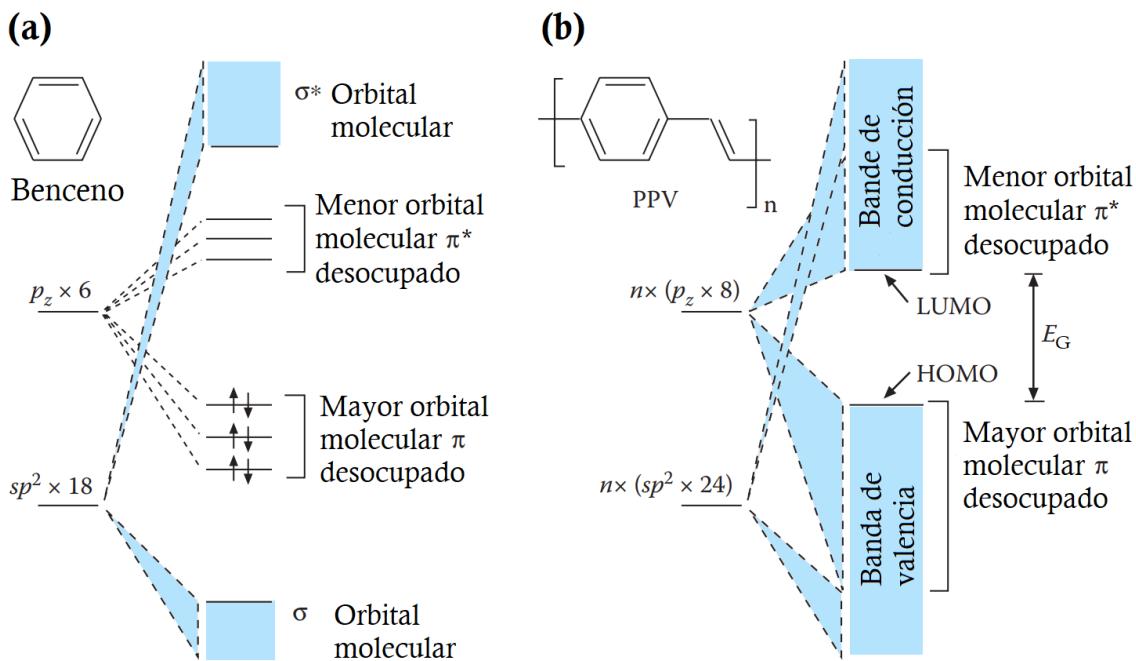


Figure 2.3: Niveles de energía en (a) una molécula de benceno y (b) para PPV (poliparafenileno-vinileno). Adaptado de [Kumar, 2016].

gap de energía, que en general disminuye a medida que se agreguen más moléculas. De esta forma, la energía ganada al añadir un electrón a una molécula neutra (afinidad electrónica) es $EA = -E_{\text{LUMO}}$, mientras que la energía necesaria para ionizar un electrón de la molécula en su estado base (potencial de ionización) es $IP = -E_{\text{HOMO}}$ [Tress, 2014].

Un semiconductor orgánico puede estar construido en base a pequeñas moléculas conjugadas o polímeros conjugados, pero sin importar el tipo, cada molécula estará unida a la otra en base a fuerzas de Van der Waals, que es una fuerza atractiva de origen dipolar que confiere al material propiedades físicas como bajo punto de fusión y flexibilidad [Tress, 2014]. Para el caso especial de polímeros, estos suelen ser analizados como canales unidimensionales con alto grado de desorden para el transporte de portadores de carga. El desorden morfológico conlleva a que el largo de deslocalización de la nube de orbitales moleculares π (*largo de conjugación*), no sea uniforme en todo el material, si no que tendrá diferente extensión en ciertas regiones del material. Haciendo la equivalencia de un electrón en una caja, en especial en la relación entre energía y volumen, significaría que no todas las zonas de la cadena polimérica tienen la misma distribución energética de sus niveles. Esto quiere decir que, a diferencia de semiconductores inorgánicos, en semiconductores orgánicos solo existe una distribución discreta de niveles energéticos [Kumar, 2016]. No es de extrañarse entonces que la DOS de un semiconductor orgánico sea distinta a la de un semiconductor inorgánico, como se observa en la Figura 2.4. Más específicamente, para el semiconductor orgánico, esta posee una forma Gaussiana, produciendo que las bandas de absorción de un semiconductor orgánico sean más anchas [Kippelen and Brédas, 2009].

La estructura de bandas de energía para distintos tipos de semiconductores orgánicos se muestran en la Figura 2.5. El concepto de banda es sólo una equivalencia conceptual a los

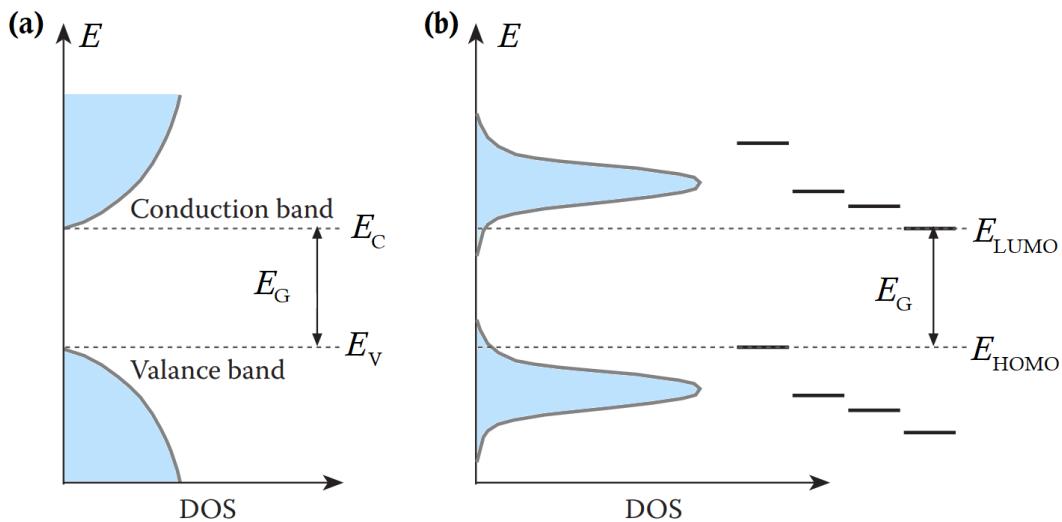


Figure 2.4: Diferencias entre (a) DOS continua para semiconductor inorgánico y (b) DOS discreta para semiconductor orgánico. Adaptado de [Kumar, 2016]

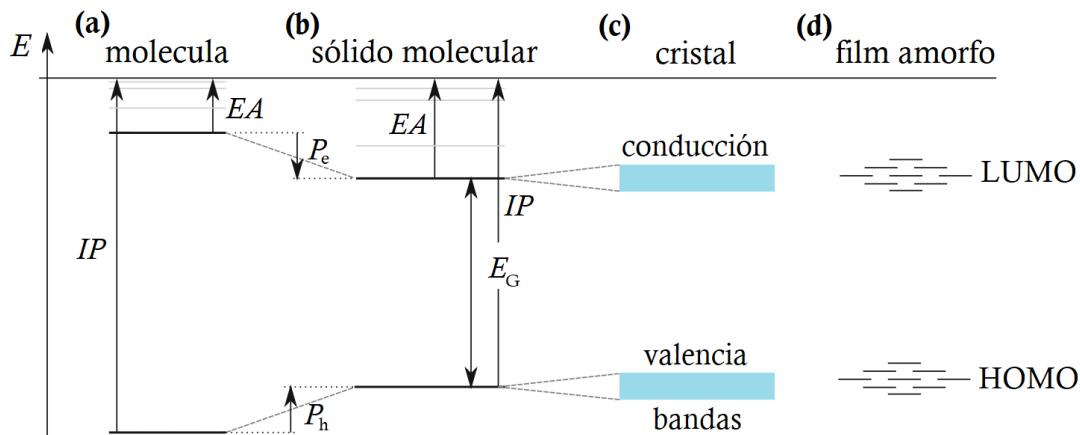


Figure 2.5: Niveles de energía para (a) moléculas individuales, (b) sólidos moleculares, (c) cristales altamente ordenados y (d) films amorfos. Aumento del número de moléculas, produce una disminución del gap debido al efecto de polarización de portadores de carga, en P_e para electrones y P_h para huecos. Adaptado de [Tress, 2014].

semiconductores inorgánicos, ya que en estos últimos, a diferencia de semiconductor orgánicos, la alta simetría translacional permite definir la función de onda de acuerdo al teorema de Bloch [Kumar, 2016]. El caso de mayor cercanía entre semiconductores orgánicos e inorgánicos ocurre en semiconductores orgánicos basados en cristales moleculares altamente ordenados, donde se establecen bandas estrechas y definidas. Pero debido a que la mayoría de los semiconductores orgánicos son utilizados en forma de films, su estructura predominantemente es amorfá [Kumar, 2016].

Uno de los primeros efectos que vemos al conformar sólidos en base a moléculas, es que el gap disminuye, como se observa en la Figura 2.5. La explicación para esto se debe a la presencia de un ion generado por la extracción de carga, que genera una redistribución de carga en las

moléculas vecinas, disminuyendo el potencial de ionización para electrones y aumentando la afinidad electrónica para huecos. Este efecto se conoce como efecto de *polarización*, cuantificado a través de P_e y P_h para electrones y huecos respectivamente. Debido al efecto de polarización, los portadores de carga se moverán perturbando la red, reduciendo su energía, dando paso a lo que se denomina polarón [Kumar, 2016]. Por lo tanto, de ahora en adelante cuando hablaremos de electrones y huecos en semiconductores orgánicos, tendremos en cuenta que estamos tratando con polarón de carga negativa y de carga positiva, respectivamente.

Como la densidad de estados de un semiconductor orgánico tiene forma Gaussiana, la absorción de fotones en el material ocurre poblando desde el estado base discreto al estado excitado discreto. Junto a eso, se suma el importante acople electrón-fonón en esta clase de materiales [Kippelen and Brédas, 2009], que le permite al material absorber un espectro más amplio de energías alrededor del gap. Para entender este efecto en el caso de una molécula, el principio de Franck-Condon permite entender que cualquier transición electrónica estará acompañada de excitaciones de niveles vibracionales o rotacionales en la molécula, produciendo, por ejemplo, un corrimiento al rojo en la radiación emitida respecto a la absorbida debido a la perdida de energía en fonones durante el proceso de relajación del estado excitado, dando origen al llamado *Stokes shift*, como se ilustra en la Figura 2.6.

Es por el acoplamiento electrón-fonón que el espectro de absorción de semiconductores orgánicos comúnmente tiene peaks de absorción intensos y anchos [Kumar, 2016], dando origen a un ancho de banda Gaussiano a temperatura ambiente. Por el contrario los semiconductores inorgánicos, poseen un espectro de absorción continuo debido a la continuidad de estados para poblar al superar el gap de energía, como se muestra en la Figura 2.7.

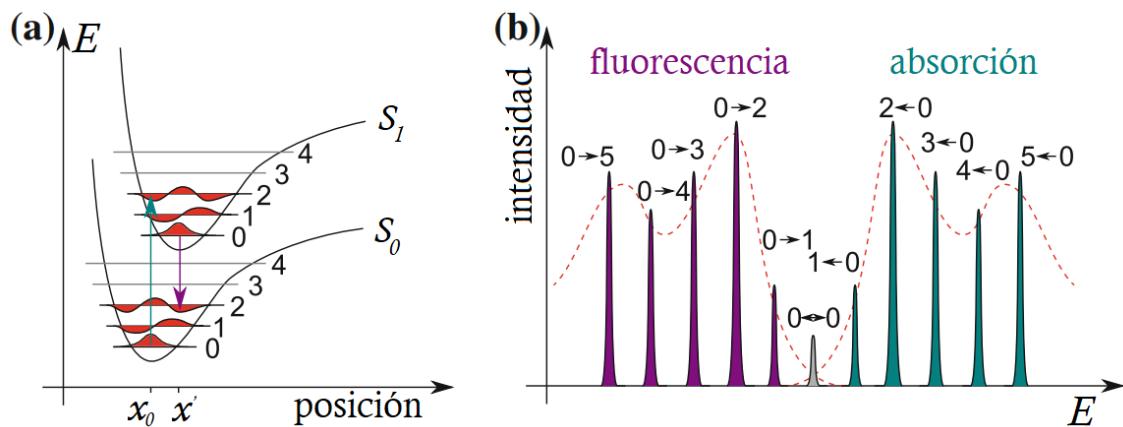


Figure 2.6: (a) Transiciones de Franck-Condon entre estado electrónico basal S_0 y primer estado excitado S_1 , y (b) su consecuente Stokes shift entre máximo de absorción y emisión. Se produce corrimiento al rojo entre máximo de absorción y máximo de fluorescencia, producto del movimiento de la molécula desde la absorción en configuración nuclear de equilibrio x_0 a la emisión en x' . Adaptado de [Tress, 2014]

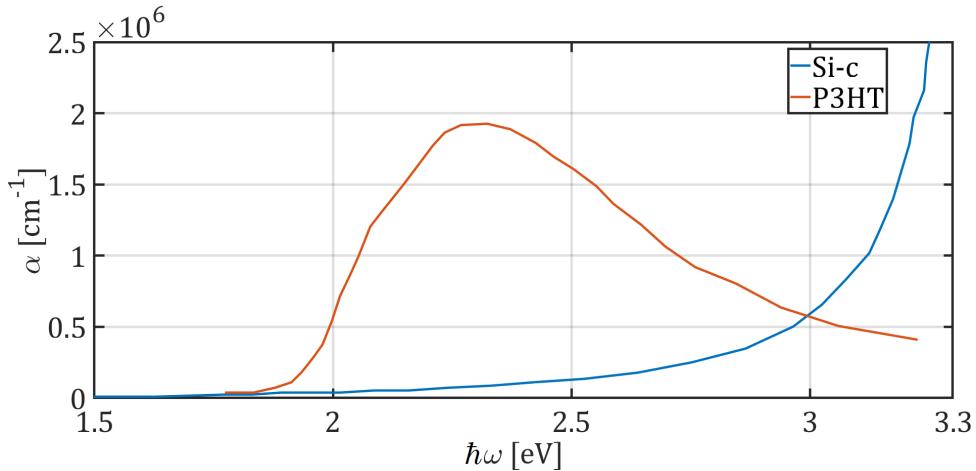


Figure 2.7: Coeficiente de absorción (α) de materiales semiconductores silicio cristalino (Si-c) y polímero semiconductor orgánico (P3HT). Se observa absorción continua para semiconductores inorgánicos y absorción en bandas para semiconductores orgánicos. Datos tomados de [Kumar, 2016].

2.3 Estimación de eficiencia para celdas solares orgánicas

Los límites de eficiencias máximas teóricos de un dispositivo fotovoltaico son determinados de forma analítica con el fin de establecer *a priori* cuán atractivo sería el dispositivo en la conversión de energía, además de determinar su configuración óptima en base a los procesos físicos considerados para modelar su funcionamiento.

2.3.1 Modelo de balance detallado en límite radiativo

Uno de los análisis de mayor data y el más aceptado para la obtención de la eficiencia fue el realizado por Shockley y Queisser [Shockley and Queisser, 1961] que, basado en el principio de balance detallado, permite determinar la eficiencia teórica de una homojuntura de semiconductores p-n, originalmente aplicado para silicio, pero luego extendido a otros materiales. Una de las características relevantes de este modelo es que no resuelve el problema de transporte de carga dentro del dispositivo, sino que busca estimar la máxima energía química extraíble a partir del aumento de portadores de carga dentro de la celda.

Esquemáticamente, el sistema analizado se muestra en la Figura 2.8, donde una radiación incidente con ángulo θ medido desde la vertical del dispositivo, con un ángulo sólido Ω_S desde el Sol a temperatura T_S , permite la fotogeneración de portadores de carga en la homojuntura p-n a temperatura T , siendo extraídos del dispositivo con voltaje V mediante una densidad de corriente de carga j_Q .

En base al principio de balance detallado [Shockley and Queisser, 1961] y utilizando la notación de Würfel [Würfel and Würfel, 2009] los procesos que ocurrirán en la celda con absorvidad $a(\hbar\omega)$ son:

- Absorción de fotones: Cada fotón absorbido producirá un par electrón-hueco. Los fotones

absorbidos serán cuantificados como una *densidad de corriente de fotones absorbidos*,

$$j_{\gamma,\text{abs}} = \frac{\Omega_S}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \int_0^\infty a(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp(\hbar\omega/k_B T_S) - 1} d(\hbar\omega) \quad (2.1)$$

donde la radiación proveniente del Sol es modelada como radiación de cuerpo negro (ec. (1.1)) a temperatura $T_S \approx 5800K$ y $\Omega_S = 6,8 \times 10^{-5}[\text{rad}]$.

- Emisión de fotones: Solo existirá recombinación radiativa dentro de la celda (límite radiativo). Los fotones emitidos serán cuantificados como una *densidad de corriente de fotones emitidos*,

$$j_{\gamma,\text{emit}}(V) = \frac{2\pi}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \exp(qV/kT) \int_0^\infty a(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d(\hbar\omega) \quad (2.2)$$

donde la radiación emitida por la celda es modelada como radiación de cuerpo negro (ec. (1.1)) a temperatura $T \approx 300K$ (temperatura ambiente), con factor exponencial producto del aumento de la densidad de electrones y huecos fuera del equilibrio, medidos como un voltaje V en los extremos de la celda [Würfel and Würfel, 2009].

- Corriente de carga: La corriente dentro de la celda será consecuencia de la diferencia entre la absorción y la emisión de fotones, medidos como una densidad de corriente de carga,

$$j_Q(V) = q(j_{\gamma,\text{abs}} - j_{\gamma,\text{emit}}(V)) \quad (2.3)$$

a partir de la cual se extrae una relación corriente-voltaje que caracteriza la celda voltaica.

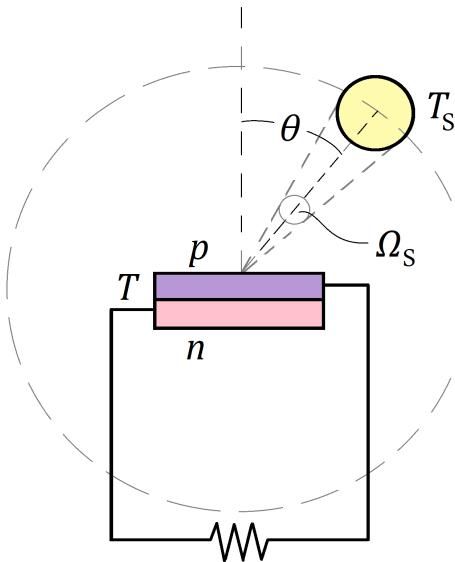


Figure 2.8: Portadores de carga fotogenerados en la celda de homojuntura $p - n$ por la radiación incidente del Sol , son extraídos a través de un voltaje V y una densidad de corriente carga j_Q . Adaptado de [Shockley and Queisser, 1961].

Debido al comportamiento de los semiconductores inorgánicos, Shockley y Queisser utilizan como aproximación que la absorvidad se comporta como una función escalón en el gap E_G . Por lo tanto, la densidad de corriente absorbida (ec. (2.1)) y la densidad de corriente emitida (ec. (2.2)) serán

$$j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{SQ}}(E_G) = \frac{\Omega_S}{4\pi^3\hbar^3c^2} \int_{E_G}^{\infty} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp(\hbar\omega/k_B T_S) - 1} d(\hbar\omega) \quad (2.4)$$

$$j_{\gamma,\text{emit}}^{\text{SQ}}(E_G, V) = \frac{2\pi}{4\pi^3\hbar^3c^2} \exp(qV/k_B T) \int_{E_G}^{\infty} \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d(\hbar\omega) \quad (2.5)$$

respectivamente, donde para diferenciar su añadió el superíndice SQ.

Por lo tanto, la densidad de corriente energética extraída de la celda,

$$j_{E,\text{ext}}(E_G, V) = qV(j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{SQ}}(E_G) - j_{\gamma,\text{emit}}^{\text{SQ}}(E_G, V)) \quad (2.6)$$

nos permitirá determinar la curva de eficiencia de la homojuntura $p - n$ según el modelo de SQ, al dividirla por la densidad de corriente energética incidente modelándola como cuerpo negro (ec.(1.2)). De esta forma, la eficiencia por el modelo de Shockley-Queisser es.

$$\eta^{\text{SQ}}(E_G, V) = \frac{qV(j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{SQ}}(E_G) - j_{\gamma,\text{emit}}^{\text{SQ}}(E_G, V))}{j_{E,\text{inc}}} \quad (2.7)$$

Como la eficiencia (ec. 2.7) es una función de la energía del gap y el voltaje, se analizó el comportamiento de la eficiencia máxima alcanzada para un valor específico de E_G , obteniendo los valores que se muestran en la Figura 2.9. Se observa entonces que la eficiencia máxima alcanzada por una celda típica de homojuntura p-n no debería superar 30% aproximadamente.

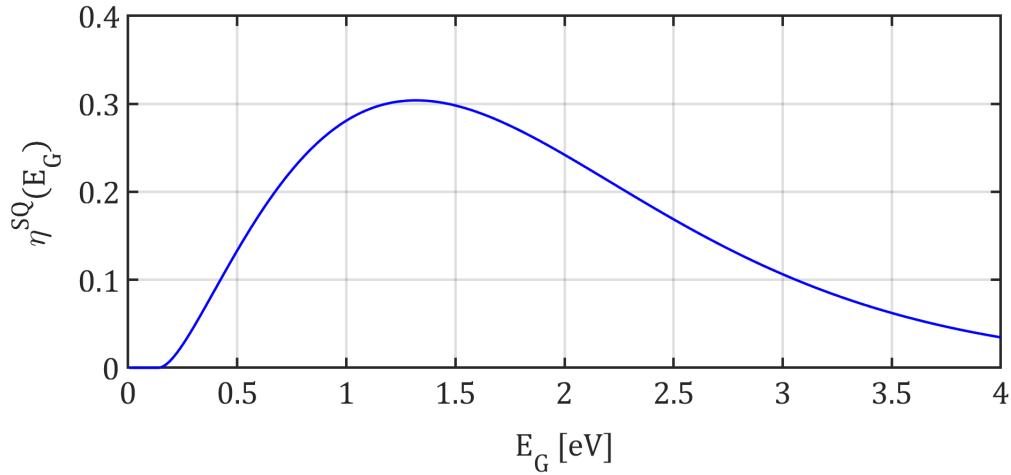


Figure 2.9: Eficiencia (η^{SQ}) en función del gap (E_G) para una celda de homojuntura p-n obtenida por balance detallado en límite radiativo segúnd ecuación (2.7).

2.3.2 Aplicación a las celdas solares orgánicas

Ahora adaptaremos el modelo de Shockley y Queisser al caso de una celda solar orgánica. Para esto, se introducirá la el coeficiente de absorción como nueva variable dentro del cálculo, utilizando la aproximación realizada en [Kirchartz et al., 2009] que, en base a datos experimentales, considera que el coeficiente de absorción de una celda solar orgánica puede modelarse de forma Gaussiana,

$$\alpha(\hbar\omega, E_G, \sigma) = \alpha_0 \begin{cases} \exp(-(\hbar\omega - E_G)^2/\sigma^2) & \text{si } \hbar\omega < E_G \\ 1 & \text{si } \hbar\omega \geq E_G \end{cases} \quad (2.8)$$

consecuencia de la DOS Gaussiana del sistema, donde α_0 es el peak del coeficiente de absorción y el parámetro σ determina el ancho de la Gaussiana. Para maximizar la absorción de radiación en el dispositivo, se considerará un sistema de trampa Lambertiana ideal [Green, 2002], según la cual la absorbividad es,

$$a(\hbar\omega, E_G, \sigma) = \frac{1 - e^{-4\alpha(\hbar\omega, E_G, \sigma)d}}{1 - \left(1 - \frac{1}{n_R^2}\right) e^{-4\alpha(\hbar\omega, E_G, \sigma)d}} \quad (2.9)$$

donde se considera que la radiación penetrará en una celda de espesor d e índice de refracción n_R . Esto significa que, a diferencia del modelo de Shockley-Queisser, donde se considera la absorbividad como función escalón en el gap, en este caso la absorbividad quedará expresa por las ecuaciones (2.8) y (2.9). De esta forma, la densidad de corriente de fotones absorbidos y la densidad de corriente de fotones emitidos para el caso orgánico (superíndice SQO), utilizando las ecuaciones (2.1) y (2.2) serán

$$j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{SQO}}(E_G, \sigma) = \int_0^\infty a(\hbar\omega, E_G, \sigma) \frac{dj_{\gamma,\text{inc}}}{d\hbar\omega} d(\hbar\omega) \quad (2.10)$$

$$j_{\gamma,\text{emit}}^{\text{SQO}}(E_G, V, \sigma) = \frac{2\pi}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} \exp(qV/kT) \int_0^\infty a(\hbar\omega, E_G, \sigma) \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} d(\hbar\omega) \quad (2.11)$$

respectivamente, donde la densidad de fotones incidente ($dj_{\gamma,\text{inc}}/d\hbar\omega$) será reemplazada por el espectro AM 1.5 global y obtendremos la densidad de corriente energética incidente ($j_{E,\text{inc}}$) con la integración numérica de dicho espectro, que se muestra en la Figura 1.4.

Haciendo uso del balance detallado (ec. (2.3)), definimos la eficiencia de la celda solar orgánica,

$$\eta^{\text{SQO}}(E_G, V) = \frac{qV(j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{SQO}}(E_G) - j_{\gamma,\text{emit}}^{\text{SQO}}(E_G, V))}{j_{E,\text{inc}}} \quad (2.12)$$

obteniendo los valores que se muestran en la Figura 2.10. Se observa que a medida que aumenta el desorden, relacionado a σ , disminuye la eficiencia.

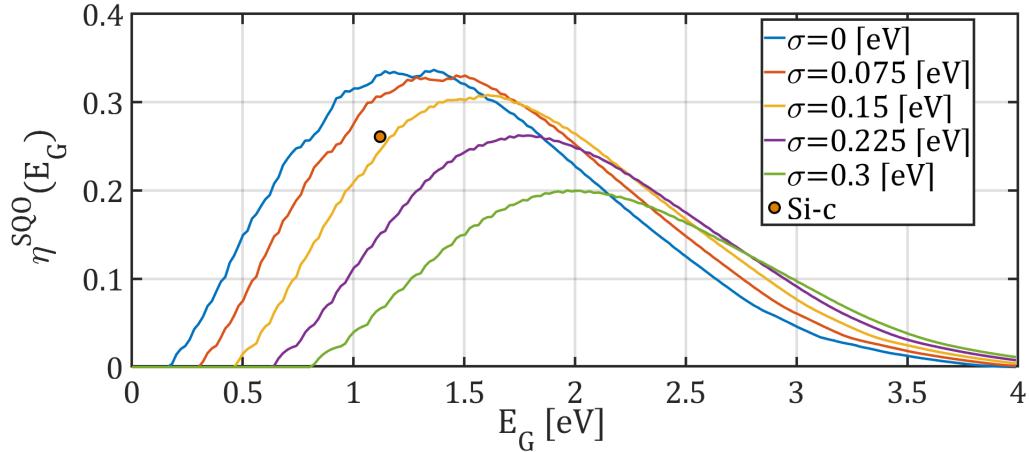


Figure 2.10: Eficiencia (η^{SQO}) en función del gap (E_G) para diferentes anchos de distribución Gaussiana (σ), con $d = 10/\alpha_0$ y $n_R = 2$ [Kirchartz et al., 2009]. Para $\sigma = 0$, se reproduce eficiencia de Shockley y Queisser de una celda de silicio, siendo comparada con su experimental máximo de 26, 1[%] (Si-c). A medida que aumenta σ , la eficiencia para un mismo gap va disminuyendo. Datos de espectro AM 1.5 tomados de [NREL, 2003] y eficiencia del Silicio tomado de [NREL, 2018].

Para lograr hacer un análisis más detallado del efecto del comportamiento Gaussiano del coeficiente de absorción, haremos referencia a los siguientes parámetros.

- Corriente de corto circuito (J_{SC}): Corriente máxima alcanzado por el dispositivo cuando el voltaje es cero. En la Figura 2.11 se observa que a medida que al gap va aumentando, la corriente de corto circuito va disminuyendo producto de la menor absorción de radiación, como es de esperarse. Lo relevante es que para un mismo gap, la corriente de corto circuito aumenta a medida que aumenta el ancho de la Gaussiana. Esto tiene sentido debido a que el aumento del ancho de la Gaussiana permite la absorción de radiación a un espectro más

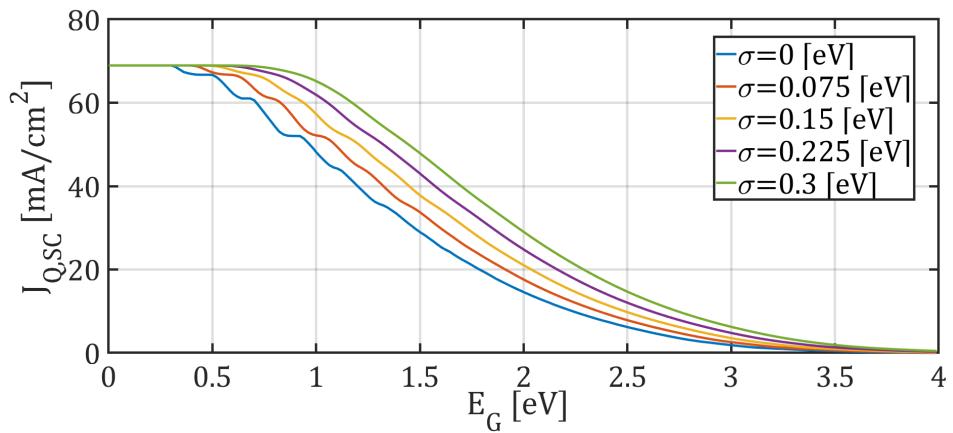


Figure 2.11: Corriente de corto circuito ($j_{0,sc}$) en función del gap (E_G) para diferentes anchos de distribución Gaussiana (σ). Para diferentes σ , la corriente de corto circuito alcanza los mismos valores asintóticos, pero aumentando a medida que aumente σ . Datos de espectro AM 1.5 tomados de [NREL, 2003].

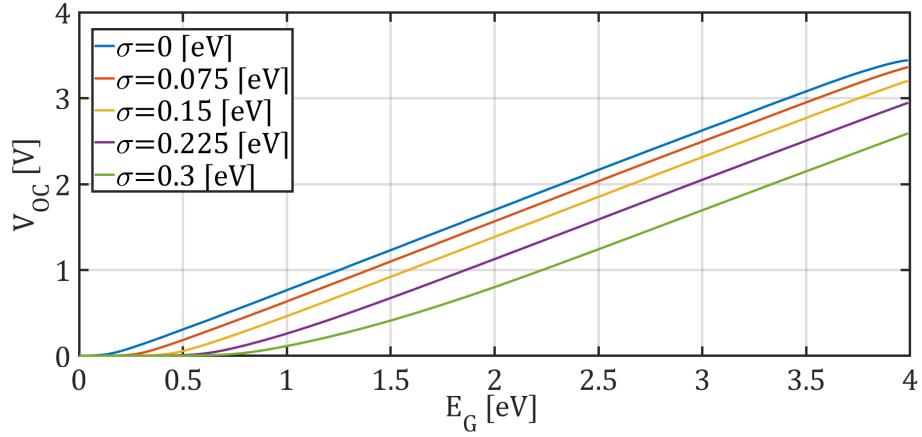


Figure 2.12: Voltaje de circuito abierto (V_{OC}) en función del gap (E_G) para diferentes anchos de distribución Gaussiana (σ). Para diferentes σ , el voltaje de circuito abierto disminuye a medida que aumenta σ . Datos de espectro AM 1.5 tomados de [NREL, 2003].

amplio, en particular en zonas del espectro de mayor intensidad [Kirchartz et al., 2009].

- Voltaje de circuito abierto (V_{OC}): Voltaje máximo alcanzado por el dispositivo cuando la corriente es cero. Como el espectro de emisión de celda, producto de su temperatura, ocurre con fotones de bajas energía, la única forma de anular la densidad de corriente de fotones absorbidos (condición de circuito abierto) al ir aumentando el gap, es aumentar el voltaje, como se muestran en la Figura 2.12. Lo relevante está en el hecho de que, para un mismo gap, el voltaje de corto circuito disminuya a medida que aumenta el ancho de la Gaussiana. Esto ocurre ya que le permite a la celda aumentar la cantidad de emisiones de menor energía que se encuentran bajo el gap, por lo tanto, no hay gran necesidad de aumentar el voltaje para que la corriente neta sea cero.

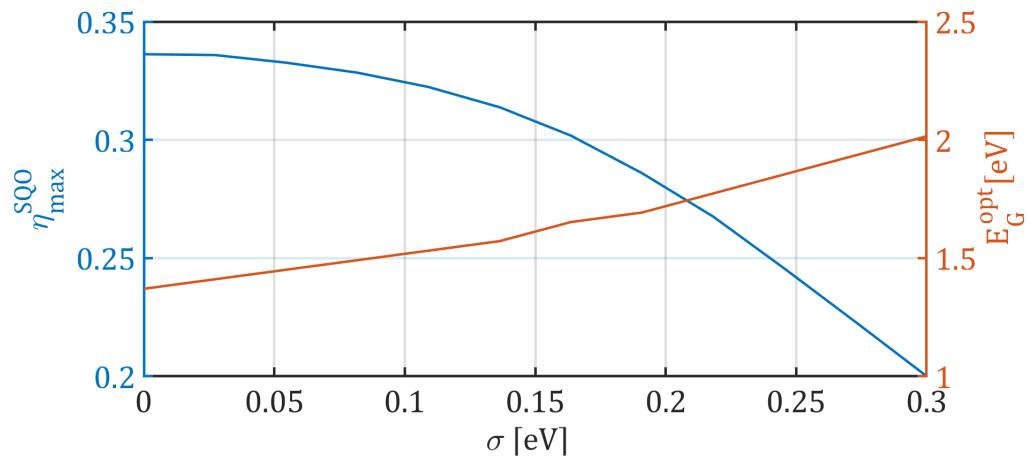


Figure 2.13: Configuraciones de gap óptimo (E_G^{opt}) y distribuciones de coeficiente de absorción (σ) para alcanzar eficiencia máxima (η_{\max}^{SQO}) utilizando modelo de balance detallado en límite radiativo para celdas solares orgánicas.

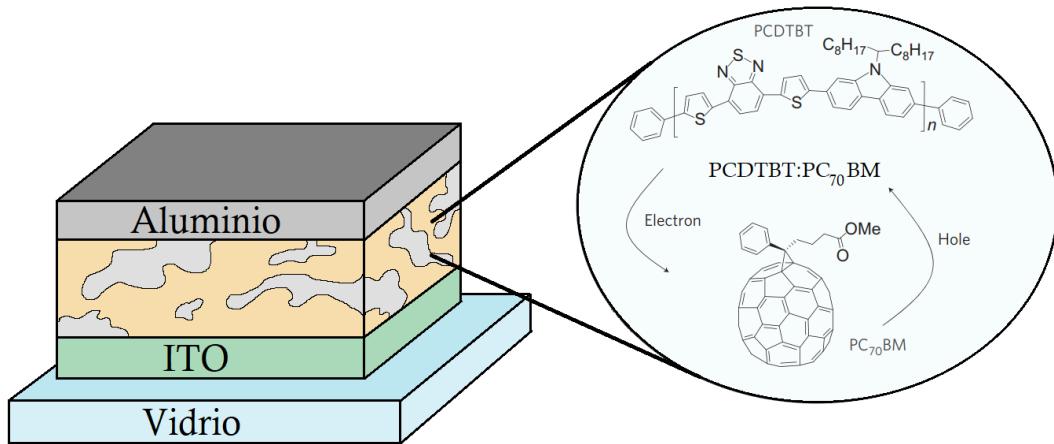


Figure 2.14: Estructura de celda solar orgánicas basada en material polímero-fullereno PCDTBT:PC₇₀BM, con electrodos de ITO depositado sobre vidrio y aluminio para el transporte de electrones y huecos respectivamente. Adaptado de [Park et al., 2009].

Dada la cantidad de variables involucradas en la eficiencia (ec. (2.12)), para cada σ se puede establecer un gap óptimo (E_G^{opt}) que permite alcanzar la eficiencia máxima (η_{\max}^{SQO}), dando los valores que se muestran en la Figura 2.13. A medida que aumenta el ancho de la distribución σ , la única manera de que el dispositivo alcance su eficiencia máxima es aumentando su gap. Por otra parte, la eficiencia máxima irá disminuyendo a medida que aumenta σ para un gap fijo.

2.3.3 Eficiencia radiativa de una heterojuntura polímero-fullereno

Ahora podemos aplicar el modelo de balance detallado descrito en la sección anterior a un material en específico. Para esto haremos uso del material polímero-fullereno PCDTBT:PC₇₀BM³, utilizado comúnmente como material absorbente de radiación en celdas solares orgánicas. Su estructura se basa en una mezcla polímero (PCDTBT), correspondiente al material donor y un derivado de fullereno (PC₇₀BM), correspondiente al material aceptor, puesta entre un ánodo de aluminio y un cátodo de ITO, depositado sobre un sustrato de vidrio, como se muestra en la Figura 2.14. Utilizando el coeficiente de absorción del material aceptor:donor, que se reproduce en la Figura 2.15, la eficiencia obtenida es cercana al 30%, lo que excede cinco veces el valor medido experimentalmente ($\approx 6\%$). Esta diferencia se observa en las curvas de corriente-voltaje de la Figura 2.16.

El modelo radiativo representa un límite teórico máximo, por lo cual es lógico que sea mayor al valor experimental. Experimentos recientes muestran que la eficiencia de celdas solares $p-n$ basadas en silicio cristalino ($\approx 26.1\%$) es casi idéntico al límite de balance detallado en límite radiativo, a diferencia de celdas basadas en materiales orgánicos que solo han alcanzado valores de eficiencia máximas cercanos al 16% (ver Figura 1.10). Entonces la duda que surge es cuán válido es el modelo para la estimación de la eficiencia de celdas basadas en materiales orgánicos. Buscaremos responder dicha pregunta en la siguiente sección, ya entrando en detalle de los procesos físicos que dan origen a la producción de corriente eléctrica en celdas solares orgánicas.

³Dado que los materiales estarán unidos en una mezcla aleatoria, se utiliza como notación ":" entre compuestos.

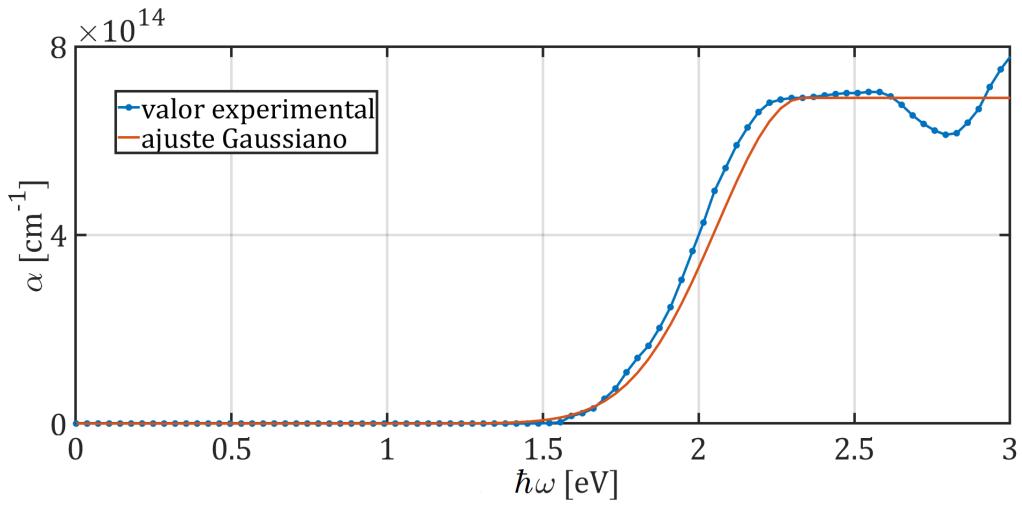


Figure 2.15: Coeficiente de absorción (α) para material PCDTBT:PC₇₀BM y su ajuste Gaussiano (ec. (2.8)). Datos tomados de [Park et al., 2009].

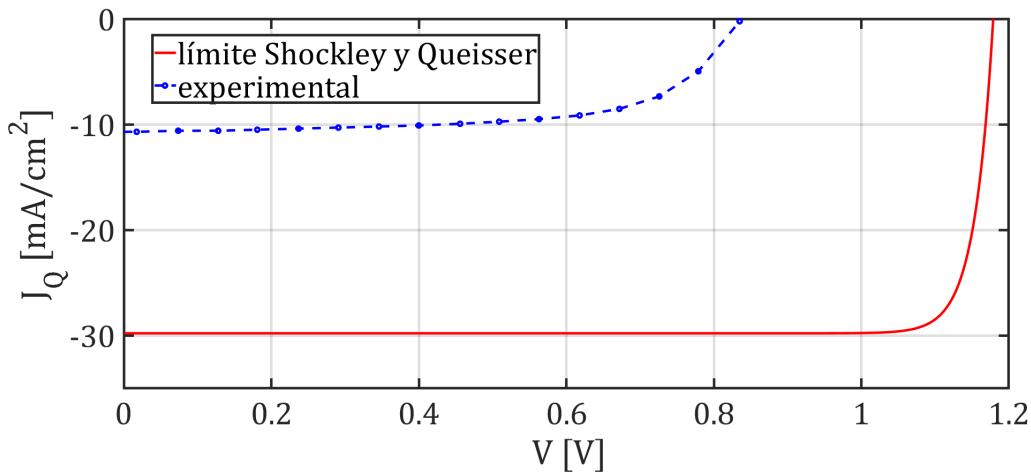


Figure 2.16: Curva corriente-voltaje experimental (azul) y límite teórico según modelo de balance detallado en límite radiativo (rojo) para celda basada en PCDTBT:PC₇₀BM. La diferencia entre valor experimentales y límite teórico, tiene como consecuencia la diferencia entre la eficiencia experimental cercana al 6% y la eficiencia máxima cercana al 30%. Datos de curva corriente-voltaje tomados de [Park et al., 2009].

Capítulo 3

Generación de corriente en celdas solares orgánicas

Para lograr entender las diferencias entre la eficiencia estimada por el modelo balance detallado para celdas basadas en materiales orgánicos y los valores medidos experimentalmente, se requiere conocer la física de los procesos que ocurren en la celda solar orgánica desde el momento que se absorbe el fotón, hasta que los portadores de carga salen del dispositivo. El entendimiento de los procesos físicos involucrados en las celdas solares orgánicas, permite estimar y aumentar su eficiencia, además de establecer parámetros de diseños para su construcción.

Para la producción de una corriente eléctrica en una celda solar orgánicas, son necesarios una serie de procesos individuales con cierta eficiencia que se ponderan para construir la eficiencia total de la celda. Como se detalla en la Figura 3.1, la serie de procesos con sus respectivas eficiencias son:

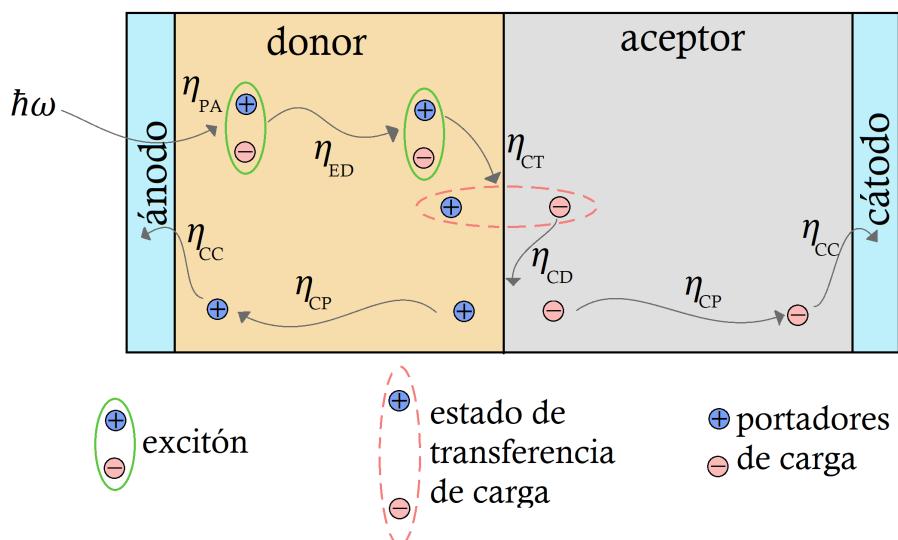


Figure 3.1: Serie de procesos para la producción de corriente en celda solar orgánica *flat heterojunction* (FHJ). Adaptado de [Tress, 2014].

1. Absorción de fotones en el material donor, produciendo excitón, con eficiencia η_{PA} .
2. Difusión de excitones del material donor hacia la interfase aceptor-donor, con eficiencia η_{ED} .
3. Formación de estado de transferencia de carga en la interfase aceptor-donor, con eficiencia η_{CT} .
4. Disociación de estado de transferencia de carga en la interfase aceptor-donor, con eficiencia η_{CD} .
5. Transporte de portadores de carga en el donor (para huecos) y aceptor (para electrones), con eficiencia η_{CP} .
6. Colección de portadores de carga en la interfase con los electrodos, con eficiencia η_{CC} .

La eficiencia total del dispositivo estará dada por la expresión [Tress, 2014].

$$\eta(\hbar\omega, T, F) = \eta_{PA}(\hbar\omega)\eta_{ED}(T)\eta_{CT}(T)\eta_{CD}(F, T)\eta_{CP}(F, T)\eta_{CC}(F, T) \quad (3.1)$$

A continuación se describe la física de cada uno de estos procesos.

3.1 Absorción de fotones (η_{PA})

Mientras en semiconductores inorgánicos la constante dieléctrica tiene un valor $\epsilon_r \approx 13$, en semiconductores orgánicos la constante dieléctrica es $\epsilon_r \approx 3$. Como consecuencia, los portadores de carga fotogenerados en el semiconductor orgánico sienten una fuerza de atracción de coulomb que la energía térmica ($k_B T \approx 200[\text{meV}]$) no es capaz de romper, como si ocurre en semiconductores inorgánicos. Esto significa que la energía producida por el fotón incidente será almacenada en esta cuasipartícula compuesta de un electrón y un hueco llamada *excitón*. Según el nivel de deslocalización, el excitón será un excitón de Wannier o un excitón de Frenkel. Para el caso de semiconductores orgánicos altamente cristalinos, se producen excitones de Wannier que, debido a la alta interacción molecular, le permite al electrón un mayor grado de deslocalización en el material que al excitón de Frenkel. Este último aparece en materiales orgánicos con alto grado de desorden, como films semiconductores orgánicos, por lo tanto, tendrá un bajo grado de deslocalización. En la práctica, el excitón de Frenkel estará posicionado en una molécula o segmento de un polímero en específico [Tress, 2014], como se muestra en la Figura 3.2. Producto de la fuerza de atracción entre electrón y huecos, los portadores de carga dentro del material disminuyen su energía en comparación a la configuración de carga libre en una cantidad igual a su energía de enlace ($E_B \approx 300 - 500[\text{meV}]$).

Una forma analítica para determinar la cantidad de excitones fotogenerados (G) producto de la radiación incidente a lo largo del eje x transversal a la celda está dada por la expresión [Kumar, 2016],

$$G(\hbar\omega, x) = \alpha(\hbar\omega)(1 - R(\hbar\omega)) \exp(-\alpha(\hbar\omega)x) \frac{dj_{\gamma,\text{inc}}(\hbar\omega)}{d(\hbar\omega)} \quad (3.2)$$

donde $R(\hbar\omega)$ es el coeficiente de reflexión del material. Esta expresión considera que por cada fotón absorbido, se generará un excitón.

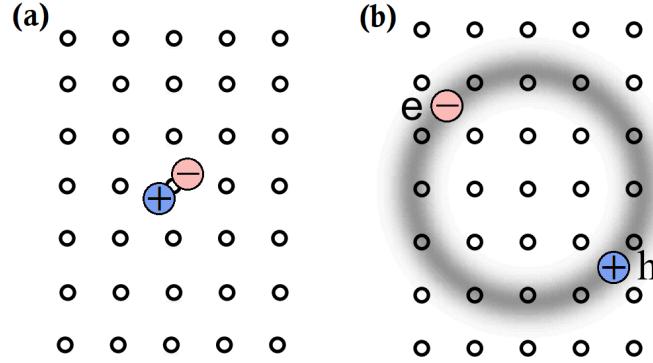


Figure 3.2: (a) Exciton de Frenkel y (b) excitón de Wannier. Exciton de Wannier tiene un mayor nivel de deslocalización dentro del semiconductor orgánico que el excitón de Frenkel. Adaptado de [Schwoerer and Wolf, 2007].

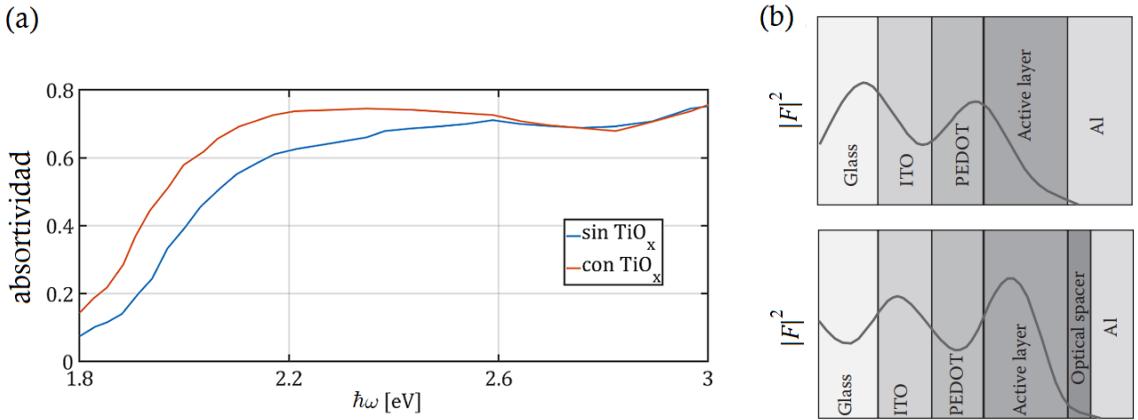


Figure 3.3: (a) Absortividad (*a*) según la presencia o no de TiO_x como espaciador óptico y (b) efecto en la concentración del campo eléctrico (F) en la región activa con y sin espaciador óptico. Datos espectrales tomados de [Park et al., 2009] y diagrama de campo eléctrico adaptado de [Kumar, 2016].

Para mejorar la absorción dentro de la *región activa*¹ de la celda, son utilizados electrodos metálicos de alta reflexión que permiten que la radiación indicente que no alcanzó a ser absorbida en la región activa, vuelva a pasar por la estructura, aumentando la generación de excitones. Además, la introducción de una lámina de TiO_x como espaciador óptico entre la región activa y el contacto metálico reflector inferior, ha mostrado un aumento de la absorción de la radiación incidente, como se muestra en la Figura 3.3(a), ya que permite maximizar el campo electromagnético (F) en la región activa, como se observa en la Figura 3.3(b), además de actuar como un medio de transporte de electrones, bloqueando el paso de huecos [Roy et al., 2009].

¹Lugar de la celda donde se encuentran los materiales encargados de la absorción de radiación.

3.2 Difusión de excitones (η_{ED})

Debido a que los portadores de cargas se encuentran unidos formando un excitón, para producir corriente eléctrica es necesaria su separación. Ya en 1985 se observó que la interface entre dos materiales orgánicos permitía la producción de energía eléctrica con una eficiencia de 1% producto de la generación de portadores de carga libre en ella [Tang, 1986], debido a que la diferencia de los niveles energéticos HOMO y LUMO de los materiales puestos en su interfase producía el traspaso de electrones al material de menor nivel LUMO (material aceptor) y de huecos al material de mayor nivel HOMO (material donador). Por lo tanto, sea donde sea generado el excitón, es necesario su transporte a la interface para su disociación. Razón por la cual estructuras interpenetradas de dos materiales conocidas como bulk hetero-junction (BHJ), como se muestra en la Figura 3.4(a), se han vuelto tan atractivas.

Al poseer carga neutra, el único proceso por el cual el excitón es transportado en el material es la difusión, haciendo uso del gradiente de concentración formado en la celda, ya que el procesos de disociación lleva a cero la concentración de excitones en la interface [Kumar, 2016]. Los mecanismos que permiten la difusión de excitones son de cascada, Foster y Dexter, que se ilustran en la Figura 3.5.

El método de cascada consta de la emisión de un fotón a campo lejano como medio de transporte de una excitación desde una molécula a otra. Como el fenómeno estará controlado por las características ópticas del material, el largo de alcance de este método es comparable al recíproco del coeficiente de absorción. El método de Foster ocurre como una interacción dipolo-dipolo entre las moléculas. Para esto se requiere una superposición del espectro de absorción y el de emisión. Como es una transferencia a campo cercano (a través de un fotón virtual), la longitud de alcance de este método de transporte es de algunos nanometros [Tress, 2014]. Debido a que Foster solo es una interacción dipolar, el spin se conserva, por lo que este se limita a estados singletes y no involucra estados tripletes. Para estos últimos, el transporte ocurre por el mecanismo de Dexter, en base a la superposición de orbitales de las distintas moléculas que permiten el transporte de la excitación. Este mecanismo está limitado solo a un rango de 0,1 – 1[nm] [Kumar, 2016].

Comúnmente en materiales orgánicos, el excitón difunde en un largo de $L_D = \sqrt{D_S \tau_S} \approx 10[\text{nm}]$, determinado por su tiempo de vida² τ_S y coeficiente de difusión D_S del excitón dentro del

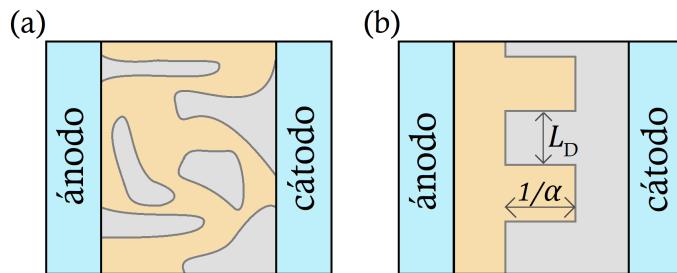


Figure 3.4: (a) Estructura BHJ y (b) estructura ideal para una celda solar orgánica. Estrutura ideal permite maximizar la absorción con un espesor $1/\alpha$ y maximizar la difusión de excitones con un ancho entre interfases L_D . Adaptado de [Tress, 2014]

²Tiempo en que el excitón se mantendrá en el material antes recombinar.

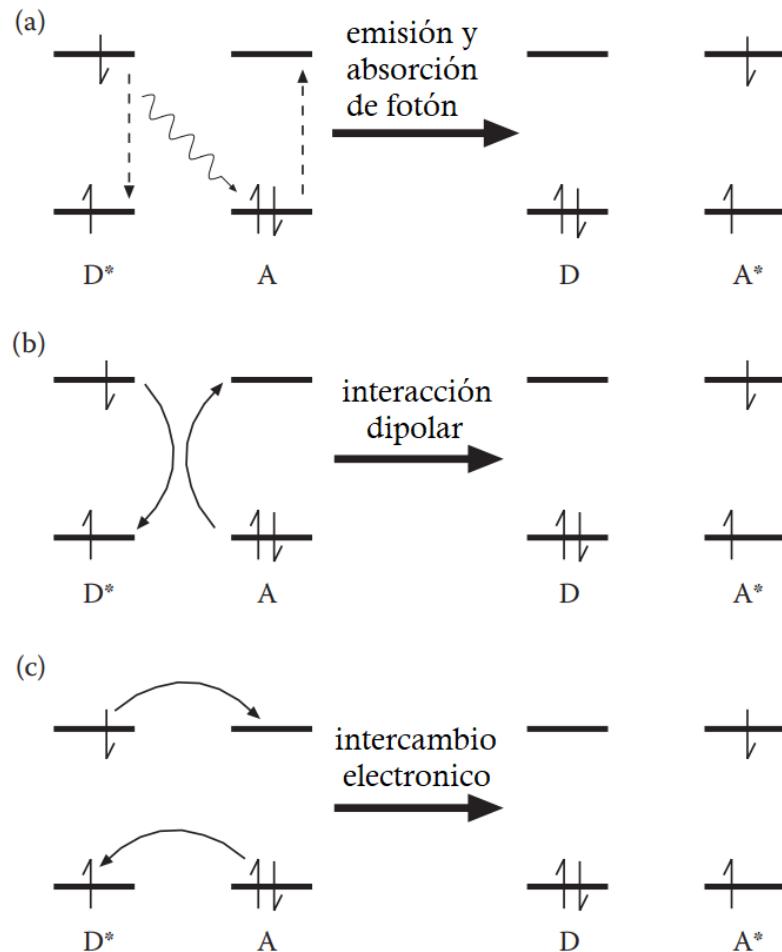


Figure 3.5: Métodos de difusión de excitones por (a) cascada, (b) método de Foster y (c) método de Dexter. Paso del excitón en la molécula donora (D) hacia la molécula aceptora (A), realizando un cambio en la configuración inicial del sistema $D^* + A$ a la configuración $D + A^*$. Adaptado de [Kumar, 2016].

semiconductor orgánico [Kumar, 2016]. Ya que el proceso de difusión compite con la recombinación geminal³, el espesor de la región activa del dispositivo no debería superar el largo de difusión para evitar empeorar su eficiencia. Esto de inmediato lleva a un problema de diseño: tener un menor espesor permite que excitones alcancen con mayor eficiencia la interface, pero podría generar inconvenientes con la absorción de fotones. Es por esto que geometrías como las que se muestra en la Figura 3.4(b) buscan aumentar las eficiencias de ambos procesos, permitiendo que los excitones puedan alcanzar la interface antes de su recombinación, y que exista una buena absorción de la radiación incidente.

³Aniquilación del excitón producto de la recombinación de los portadores que lo conforman.

3.3 Formación de estados de transferencia de carga (η_{CT})

Permitir al electrón y al hueco alcanzar el material aceptor y donor, respectivamente, es un proceso alta eficiencia y, por lo tanto, es un proceso rápido [Tress, 2014]. En dicho proceso, debido a la baja movilidad en materiales orgánicos, las cargas eléctricas no se encuentran completamente libres debido a la aun fuerte atracción coulombiana. Por lo tanto, se encuentran en lo que se conoce como *estado de transferencia de carga* (CT). El proceso de formación de un CT es asistido por la diferencia de niveles LUMO y HOMO entre materiales [Kumar, 2016]. Para ver esto último esquemáticamente, en la Figura 3.6 se muestra como ocurre la formación de este estado en base a la transferencia de un electrón excitado desde la molécula donora a la aceptora.

La diferencia entre los niveles LUMO de las respectivas moléculas, permiten la formación de CTs como una transición que requiere de menor energía que transferir carga entre moléculas equivalentes. Debido a la consideración de posibles estados excitados de cada molécula, los CTs se encuentran como un complejo de estados excitados [Schwoerer and Wolf, 2007], como se muestra en la Figura 3.7.

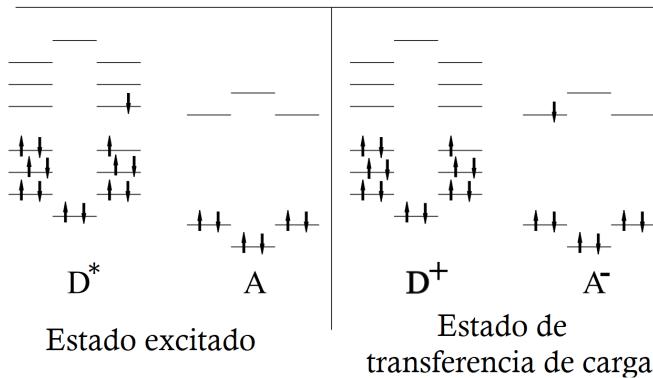


Figure 3.6: Formación de CTs producto del paso de un electrón desde molécula donora a la molécula aceptora en la interfase aceptor-donador. Adaptado de [Schwoerer and Wolf, 2007].

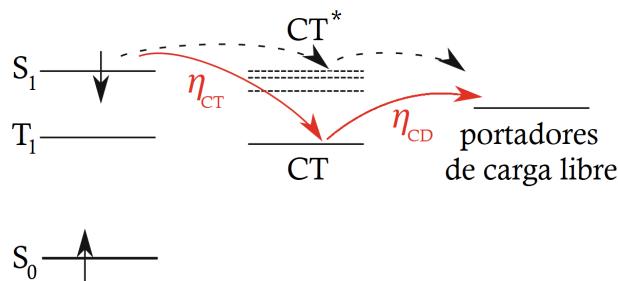


Figure 3.7: Transiciones entre estados electrónicos para la producción de portadores de carga en interfase. Alta diferencia de nivel LUMO entre molécula aceptor y donora, permite la disociación de excitón en base a un estado de transferencia de carga excitado (CT^*). En caso contrario, electrón es transferido a estado de transferencia de carga base (CT) con eficiencia η_{CT} , siendo posteriormente disociado por un proceso asistido por campo eléctrico y temperatura dentro de la celda, con eficiencia η_{CD} . Adaptado de [Tress, 2014].

En el desempeño normal de la celda, la perdida de energía del par electrón-hueco al pasar a un estado intermedio menos energético tiene repercusión en el V_{OC} entregado por la celda [Wurfel et al., 2011] [Kumar, 2016].

3.4 Disociación de estado de transferencia de carga (η_{CD})

Ya estando las cargas separadas en diferentes moléculas, será necesario disociarlas para posteriormente transportarlas a sus respectivos electrodos. Uno de los mecanismos reportados para este proceso involucra una alta diferencia energética ΔE entre los niveles LUMO de las moléculas aceptoras y donadoras en la interfase (ver Figura 3.8) para lograr la dissociación a través de un estado de transferencia de carga excitado (CT*), como se muestra en la Figura 3.7, siendo posible disociar excitones en la interfase con eficiencia cercana a 100% si $\Delta E > E_B$ y existe una barrera para la inyección de huecos desde el donador al acceptor [Kumar, 2016]. Un aumento de ΔE , sin embargo, tiene como consecuencia una reducción del V_{OC} , acompañado de una reducción de la eficiencia total. Como se muestra en la Figura 3.8, estructuras basadas en P₃HT:PCBM con $\Delta E = 1,1\text{[eV]}$ y $E_B = 0,5\text{[eV]}$, tienen perdida de energía de 0,6[eV] durante el proceso de conversión.

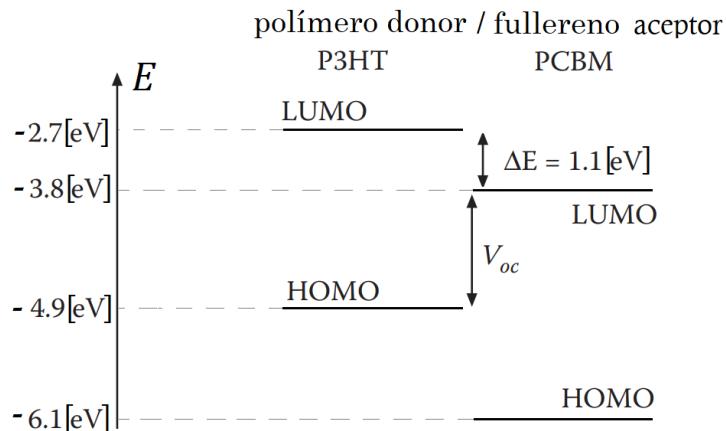


Figure 3.8: Niveles energéticos para una célula solar orgánica basada en P₃HT:PCBM. Diferencia energética ΔE entre nivel LUMO del donador P3HT y nivel LUMO del acceptor PCBM, actúa como fuerza motriz para la dissociación de excitones en su interfase. Adaptado de [Kumar, 2016].

Para el resto de los portadores de carga que se encuentran en el estado de transferencia de carga base (CT), su dissociación será asistida por el campo eléctrico y la temperatura [Tress, 2014]. Aunque éste no es un proceso plenamente entendido, la dissociación de los portadores de carga desde el estado de transferencia de carga puede ser descrito por el modelo de Onsager-Braun [Braun, 1984]. En dicho modelo se considera que el par electrón-hueco en el estado de transferencia de carga puede dissociarse a tasa k_d o relajarse a tasa k_f . La eficiencia del proceso de dissociación está dado por,

$$\eta_{CD}(F, T) = \frac{\kappa_d(F, T)}{\kappa_d(F, T) + \kappa_f} \quad (3.3)$$

donde se define la tasa de disociación como,

$$\kappa_d = \frac{3\gamma}{4\pi a^3} \frac{J_1(2\sqrt{-2\beta})}{\sqrt{-2\beta}} \exp(-E_B/k_B T) \quad (3.4)$$

donde $\gamma = q\bar{b}/\epsilon_r\epsilon_0$ es el factor de recombinación de Langevin, \bar{b} es la movilidad promedio dentro del material, a es la separación del par electrón-hueco, J_1 es la función de Bessel de primer orden y $\beta = q^3 F/(8\pi\epsilon\epsilon_0(k_B T)^2)$ es el campo reducido [Deibel et al., 2010]. El modelo considera que la disociación es solo dependiente del campo eléctrico y la temperatura, mientras el proceso de decaimiento es constante. El desafío para el proceso de separación de carga consiste entonces en disociar el CT antes de su recombinación (geminal o no geminal), el cual tiene un tiempo de vida media característico del orden de $10[n.s]$ [Braun, 1984].

3.5 Transporte de carga (η_{CP})

Ya estando las cargas separadas, tendrán que ser transportadas hasta sus electrodos correspondientes. Debido a lo amorfó que es un semiconductor orgánico, el transporte de carga es realizado como un proceso de saltos (*hopping*) de los portadores de carga entre cada orbital molecular π , lo que significaría que este proceso estará regulado por el nivel de superposición entre dos orbitales atómicos π adyacentes para el transporte de huecos y dos orbitales atómicos π^* adyacentes para el transporte de electrones [Tress, 2014]. La causa de movimiento dentro del materiales es debido a procesos de difusión y arrastre, pero en el caso de films es principalmente por arrastre, ya que los gradientes de portadores de carga son muy pequeños [Kumar, 2016].

Fenomenológicamente, en base al esquema de la Figura 3.9 (a), se considera que los portadores de carga serán transportados a través de saltos poblando estados con distribución Gaussiana en la diagonal (referido a σ) y fuera de la diagonal (referido a Σ , sin explicación fenomenológica).

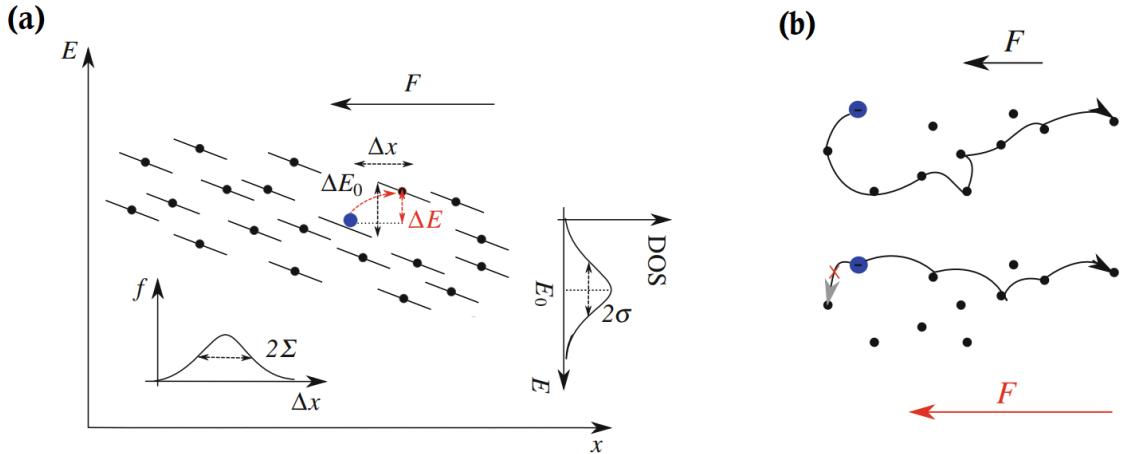


Figure 3.9: (a) Movimiento de cargas dentro del semiconductor orgánico según el modelo de desorden Gaussiano, donde se considera una componente de desorden en la diagonal (σ) y otra fuera de la diagonal (Σ). (b) En caso que Σ sea muy alto, las cargas no se mueven orientadas por el campo eléctrico (F). Adaptado de [Tress, 2014].

dentro del modelo). El hopping ocurrirá en base a procesos de tuneleo y activación térmica tanto para saltos de bajada como de subida, pero en el caso específico de éste último, deberá sobrepasar térmicamente la diferencia de energía $\Delta E = E_j - E_i$ desde un estado i -ésimo a un estado j -ésimo [Tress, 2014]. Debido a la presencia de un campo eléctrico uniforme F en sus sitios r_i y r_j dentro de la celda, se producirá una nueva barrera energética.

$$E_j - E_i = E_j^0 - E_i^0 - eF|r_i - r_j| \quad (3.5)$$

Por lo tanto, el campo eléctrico produce un "doblamiento" de las distribución de estados a lo largo del eje x , permitiendo disminuir la barrera original $E_j^0 - E_i^0$. La tasa de transición k_{ij} de un estado i -ésimo a un j -ésimo, puede ser determinada con la teoría de Marcus [Marcus, 1956],

$$k_{ij} = \frac{I_{ij}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda kT}} \exp\left(-\frac{(E_j - E_i + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (3.6)$$

donde se añade la energía de reorganización λ (consecuencia del efecto de polarización dentro del material) y I_{ij} como el acople electrónico entre el estado i y el j .

Toda la física anterior fue utilizada por Bässler, quien a través del método de Monte Carlo determinó la movilidad de portadores de carga b dentro del material en base al denominado modelo de desorden Gaussiano (GDM) de la Figura 3.9 [Bässler, 1993]. Por ajuste numérico, la movilidad determinada fue.

$$b(\sigma, \Sigma, F, T) = b_0 \exp\left(-\frac{2\sigma}{3k_B T}\right)^2 \begin{cases} \exp\left(C \left(\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2 - \Sigma^2\right) \sqrt{F}\right) & \text{si } \Sigma \geq 1,5 \\ \exp\left(C \left(\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2 - 2,25^2\right) \sqrt{F}\right) & \text{si } \Sigma < 1,5 \end{cases} \quad (3.7)$$

donde $C = 2,9 \times 10^{-4} [\sqrt{\text{cm/V}}]$ es una constante y b_0 es la movilidad a temperatura infinita. Algunos puntos relevantes a analizar de la ecuación (3.7) son [Tress, 2014]:

- Existe una dependencia fuerte con la temperatura de la forma $\propto \exp(-1/T^2)$, debido a que el proceso de hopping es térmicamente activado.
- La dependencia del campo eléctrico como $\propto \exp(\sqrt{F})$ es equivalente al efecto de Poole-Frenkel [Frenkel, 1938], donde el campo eléctrico permite el aumento de la probabilidad de hopping, superando la barrera de potencial impuesta por el átomo ionizado al perder un portador de carga.
- Un alto valor de desorden fuera de la diagonal Σ producirá un campo eléctrico negativo, que provocará que los portadores se muevan en dirección contraria, como se muestra en la Figura 3.9(b), disminuyendo la movilidad. Mismo efecto ocurre con el aumento de la temperatura, ya que el factor $\sigma/k_B T$ disminuiría el efecto positivo entre la movilidad y el campo eléctrico como consecuencia del aumento de dispersión (*scattering*) con la temperatura.

Algunas modificaciones se han realizado actualmente al modelo GDM, permitiendo introducir como variable la densidad de portadores, siendo una variable relevante al determinar la movilidad

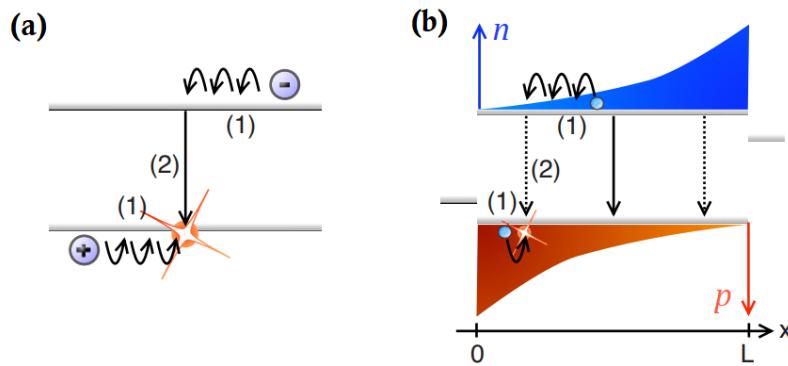


Figure 3.10: Modelos de (a) recombinación de Langevin y (b) recombinación considerando concentración de portadores. Portadores carga, deberán acercarse lo suficiente (proceso (1)), hasta lograr recombinar (proceso (2)). Adaptado de [Deibel et al., 2009].

a temperatura ambiente [Pasveer et al., 2005].

Un aspecto importante para lograr una alta eficiencia en el transporte de carga, es que los portadores de carga sean capaces de llegar a sus electrodos antes de su recombinación. Esto significa que los portadores produzcan recombinación geminal en la interfase del material o no geminal durante su transporte. Este último proceso fue estudiado con la teoría de Langevin [Langevin, 1903], considerando la recombinación en un material de baja conductividad y de carácter bimolecular, esto quiere decir, que los portadores están cada uno en una moléculas distinta, como se observa esquemáticamente en la Figura 3.10. La tasa de recombinación de Langevin está dada por la expresión.

$$R = \gamma(np - n_i^2) \quad (3.8)$$

donde n y p son la densidad de electrones y huecos, respectivamente, y n_i con la densidad de portadores intrínsecos. Además se define la constante de Langevin,

$$\gamma = \frac{q(\bar{b}_e + \bar{b}_h)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3.9)$$

que permite cuantificar la habilidad de tienen los portadores de carga para moverse desde sus sitios de origen hasta el sitio de recombinación (proceso (1) en Figura 3.10), relacionado con el promedio de sus movilidades (b_e para electrones y b_h para huecos), dentro de un medio con constante dieléctrica ϵ_r , para posteriormente realizar la recombinación (proceso (2) en Figura 3.10).

Han surgido algunas modificaciones al método de recombinación de Langevin, con el fin de comprender datos experimentales que el modelo de Langevin sobreestima. Para esto se agrega un prefactor ζ , dependiente de la temperatura [Deibel et al., 2010], determinando la recombinación como.

$$R = \zeta(T)\gamma(np - n_i^2) \quad (3.10)$$

Deibel [Deibel et al., 2009] ha determinado que dicho prefactor es consecuencia de considerar la densidad de portador como parte del modelo. De esta forma, el gradiente de portadores dentro de la celda, como se muestra en la Figura 3.10 (b), explica la sobreestimación de la recombinación

de Langevin (ec. (3.8)), ya que se base en utilizar valores promedio (ec. (3.9)) y no su distribución dentro de la celda.

3.6 Colección de portadores de carga (η_{CC})

Por último, consideramos los procesos que ocurren en los electrodos, ya que estos se encargan de la extracción e inyección de portadores de carga en la celda. En la práctica, el electródo realizará una interfase metal-orgánica con el semiconductor, donde la energía de Fermi del semiconductor tiende a igualar con la función de trabajo del metal (Φ_M), lo que significa que el metal regulará el nivel de Fermi del semiconductor en la interfase [Tress, 2014]. Ya que el movimiento de portadores ocurre en las bandas respectivas, su estructura a lo largo de la celda podría favorecer o perjudicar su movimiento hasta los electrodos, produciendo barreras de potencial eléctrico para la extracción y para la inyección de cargas en ella. Como se muestra en la Figura 3.11 para un metal en contacto con un semiconductor tipo n , la diferencia entre función trabajo del metal Φ_M y el nivel LUMO y HOMO del semiconductor orgánico produce barreras de potencial para el transporte de electrones y huecos, φ_n y φ_p respectivamente.

Siendo $\Phi_{sc} (= E_F/q)$ la función de trabajo de un semiconductor tipo n , si $\Phi_M < \Phi_{sc}$, como se muestra en la Figura 3.11(a), se producirá un *contacto óhmico*, lo que significa una ausencia de barrera, facilitando la inyección y extracción de carga. En el caso que $\Phi_M > \Phi_{sc}$, como se muestra en la Figura 3.11(b), se producirá un *contacto Schottky*, que significará una barrera para la inyección y extracción de carga, dando un comportamiento de rectificador [Tress, 2014]. En este caso, la barrera de potencial puede ser descrita por la ley de Schottky-Mott como.

$$\varphi_n = \Phi_M - \Phi_{sc}, \quad E_A < q\Phi_M < E_A + E_g \quad (3.11)$$

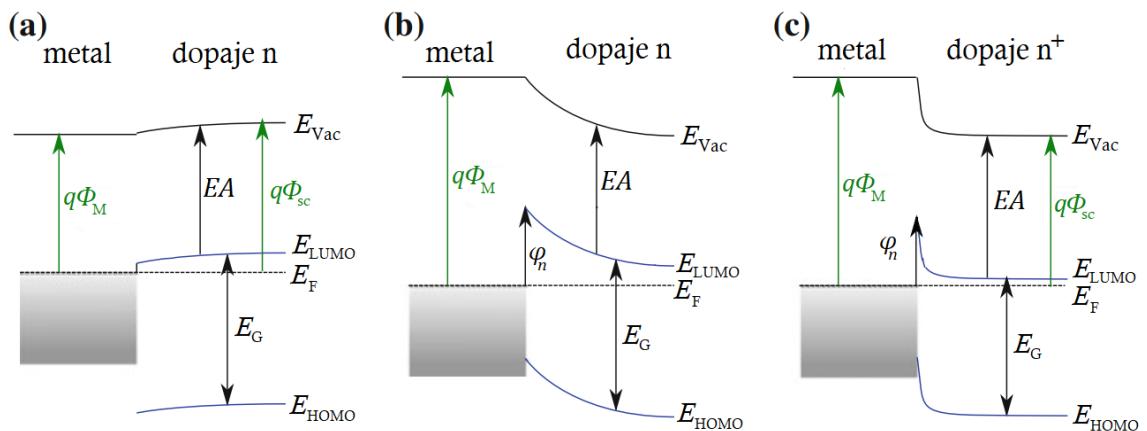


Figure 3.11: Según el valor de la función de trabajo del metal Φ_M , en la interfase metal-semiconductor tipo n se producirá (a) un contacto óhmico y (b) un contacto Schottky, con una barrera de potencial (φ). (c) Pudiendo adelgazar la barrera de potencial (φ) aumentando la densidad de portadores mayoritarios del semiconductor (semiconductor tipo n^+). Según ley de Schottky, diferencia entre función de trabajo del metal (Φ_M) y del semiconductor (Φ_{sc}), produce una barrera de potencial (φ) en interfase metal-semiconductor. Adaptado de [Tress, 2014]

En presencia de campo eléctrico y temperatura, la carga podría superar la barrera de potencial a través de emisión termoiónica o tuneleo. La emisión termoiónica permite la inyección de carga al semiconductor asistido por la temperatura, mientras que tuneleo permite un traspaso en presencia de un alto voltaje y una delgada barrera [Kumar, 2016]. Este último proceso puede facilitado aumentando la concentración de portadores mayoritarios en el semiconductor, permitiendo adelgazar la barrera de potencial [Tress, 2014], como se muestra en la Figura 3.11(c).

El proceso de inyección y extracción de carga no está ausente de recombinación. Esta puede ser modelada como [Tress, 2014].

$$R_{sf}^e = S_n(F, T)(n - n_0) \quad R_{sf}^h = S_p(p - p_0) \quad (3.12)$$

Donde $S_n(F, T)$ y $S_p(F, T)$ representa la velocidad de recombinación de electrones y huecos en la superficie, como una tasa dependiente del campo eléctrico y la temperatura [Scott and Malliaras, 1999].

Producto del alto nivel de desorden y el efecto de polarización dentro de semiconductores orgánicos, existen desviaciones de la teoría ley de Schottky-Mott (ec. (3.11)) para la barrera de potencial. El bajo apantallamiento, facilita la formación de dipolos en los estados superficiales dentro del gap (*intragap state*), mientras que los estados ubicados en la cola de la DOS (*tail state*) dificultan que las bandas se doblen en la superficie para compensar la igualación de la energía de Fermi [Tress, 2014], como se muestra en la Figura 3.12.

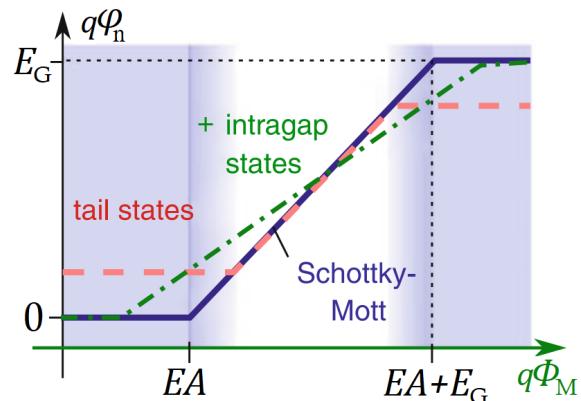


Figure 3.12: Desviaciones de la ley de Schottky-Mott en semiconductores orgánicos. Estados dentro del gap (línea verde) y estados en la cola de la DOS (línea roja), producen un cambio en la ley de Schottky-Mott (línea azul). Adaptado de [Tress, 2014].

Capítulo 4

Eficiencia de celdas solares sensibilizada por pigmento (DSSC)

La tercera generación de celdas solares han mostrado ventajas como menor costo de fabricación, menor relación costo/eficiencia y facil fabricación. Una de las más novedosas es la celda solar de pigmento (dye-sensitized solar cell, DSSC), construida por O'regan, Brian and Grätzel, Michael en 1991 [O'regan and Grätzel, 1991]. Esta celda imitaba el proceso de fotosíntesis hecho por las plantas, con una eficiencia en ese entonces de 7%. Si bien actualmente la máxima eficiencia registrada es de 11.9%, sigue siendo menor a otras estructuras [NREL, 2018], volviéndose un desafío para esta clase de celdas.

Considerando los procesos para la producción de corriente eléctrica en una DSSC, se construirá un modelo de balance detallado para determinar la eficiencia teórica máxima de una celda de pigmento para diferentes configuraciones y diferentes pigmentos.

4.1 Estructura general de una DSSC

La construcción general de una DSSC, como la que se muestra en la Figura 4.1, requiere generalmente de una serie de materiales y procedimientos que se detallan a continuación:

- Sobre un sustrato de alta transparencia (vidrio) es depositada una capa de óxido conductor (TCO) de bajo espesor para la formación de los electrodos que van en los extremos de la estructura, como se muestra en la Figura 4.1. Entre los TCO más utilizados está el óxido de indio y estaño (ITO) y el óxido de estaño dopado con fluor (FTO) debido a su alta conductividad, alta transparencia y baja degradabilidad [Gong et al., 2012].
- Para la formación del ánodo, sobre el TCO se aplica film de óxido metálico con morfología mesoporosa que, como se muestra en la Figura 4.1, posee una estructura conformada por numerosos cristales con diámetros del orden de nanómetros que se encuentran interconectados, formando una película sobre el TCO. El material mesoporoso más utilizado es el semiconductor dióxido de titanio (TiO_2), ya que permite entregar suficiente área, facilita el transporte de electrones hacia el TCO y es transparente a fotones con energías bajo el UV

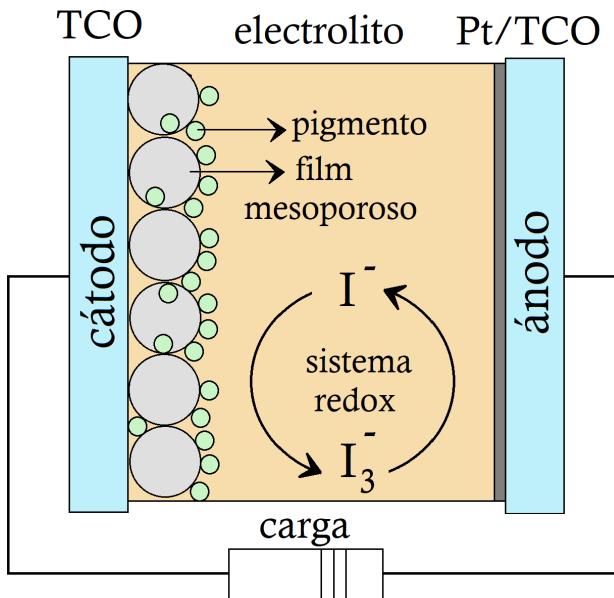


Figure 4.1: Estructura de DSSC. Pigmentos son añadidos a la superficie de film mesoporoso, sumergido en un electrolito en base a un sistema redox, entre dos electrodos.

debido a su alto gap. Para dichas condiciones, este es depositado con espesor de generalmente de $10 - 20[\mu\text{m}]$ y, bajo procesos térmicos de altas temperaturas (sinterización), se asegura un mejor rendimiento como electrodo [Luque and Hegedus, 2011]. Actualmente, otros materiales como ZnO o Nb_2O_5 también son utilizados como óxidos metálicos [Grätzel, 2005].

- Ya con el film mesoporoso depositado en su superficie de lo que será el ánodo, se añadirá en pigmento, como se muestra en la Figura 4.1, que estará encargado de absorber la radiación incidente. El pigmento utilizado generalmente es disuelto en etanol, para después ser puesto en la superficie del óxido metálico, dejando que se impregne por más de 12 hrs. a temperatura ambiente, para asegurar un mejor acople con el film mesoporoso [Luque and Hegedus, 2011]. Este pigmento generalmente proviene de complejos metal-orgánicos o puramente orgánicos. Uno de los más utilizados son complejos basados en rutenio (Ru), debido a su estabilidad química y propiedades fotoelectroquímicas [Ludin et al., 2014]. La estructura química de algunos complejos basados en Ru actualmente comerciables se muestran en la Figura 4.2, donde se observa una serie de ligandos conectados al átomo central de Ru. La desventaja que han mostrado los pigmentos basados en Ru, es su alto costo debido a la presencia de este elemento metálico. Por esta razón se ha incentivado la búsqueda de otros elementos como pigmentos puramente orgánicos y/o provenientes de la naturaleza, pero que aun han mostrado menor eficiencia [Gong et al., 2012] [Ludin et al., 2014].

La relevancia de depositar el pigmento en una estructura mesoporosa, es que el nivel de absorción de radiación por parte del pigmento es dependiente del tamaño de las nanopartículas del film mesoporoso debido al aumento de superficie, logrando por ejemplo que nanopartículas de TiO_2 de $18[\text{nm}]$ sea capaces de retener en su superficie cerca de 600 moléculas del pigmento [Hagfeldt et al., 2010]. Para esto es requerido que el pigmento posea grupos car-

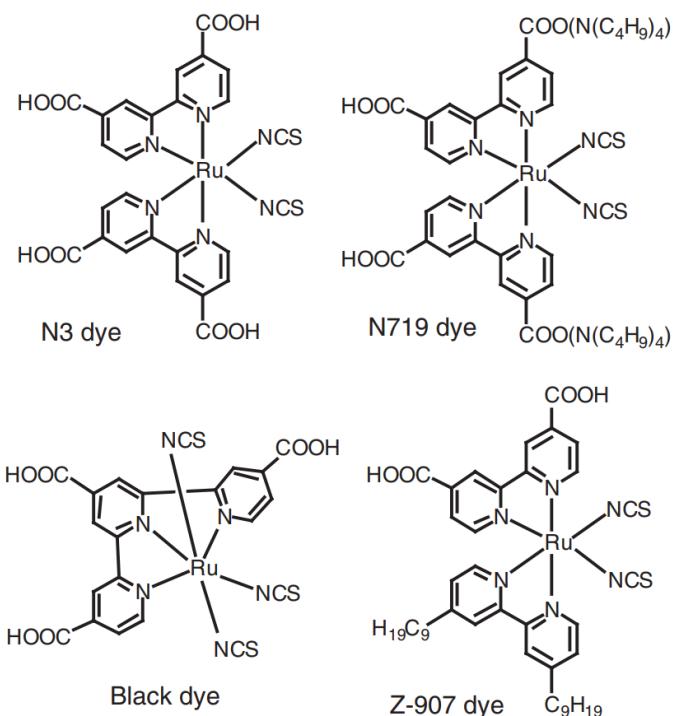


Figure 4.2: Pigmentos más populares basados en complejos de rutenio. [Luque and Hegedus, 2011]

boxilos o fosfonatos que permitan el mejor anclaje a la superficie del film mesoporoso [Gong et al., 2012]. Experimentos han mostrado que un aumento relevante de la absorción de la DSSC se logra cuando el material mesoporoso posee una mezcla de nanopartículas (aproximadamente 20[nm] de diámetro) con partículas más grandes (aproximadamente 250 – 300[nm] de diámetro) [Luque and Hegedus, 2011].

- Para realizar el contacto entre el pigmento y el cátodo, se utiliza un electrolito basado en un sistema redox que permita el transporte de carga. Uno de los sistemas redox más utilizados es I^-/I_3^- , aunque como alternativa se utiliza Br^-/Br_2 o hidroquinona, pero con un menor desempeño [Luque and Hegedus, 2011]. Dado que el electrolito es una sustancia disuelta en una matriz orgánica, existe la probabilidad de que se escape el solvente de la celda, disminuyendo el desempeño del dispositivo. Por lo que se han desarrollado electrolitos en cuasi-estado sólido (por ejemplo en gel) y en estado sólido [Gong et al., 2012], impidiendo el escape del solvente.
- Como el cátodo (o contra electrodo) debe estar en contacto con el electrolito, es requerido que tenga una alta actividad electrocatalítica y baja resistencia eléctrica. Para esto generalmente se aplica una lámina de platino (Pt) de aproximadamente unos 200[nm] de espesor sobre la lámina de TCO que forma el cátodo [Luque and Hegedus, 2011].
- Para aislar el dispositivo, evitando perdida de electrolito y evaporación del solvente, se añade un material sellante. Generalmente se utilizan copolímeros de etileno y ácidos acrílicos [Luque and Hegedus, 2011].

4.2 Funcionamiento DSSC

El funcionamiento del sistema redox en el electrolito se escapa de la vista previamente, y es necesario para entender los procesos de producción de carga, por lo tanto se detalla brevemente. El niveles de energía de Fermi de un sistema redox está dado por la ecuación de Nernst,

$$E_F^{\text{redox}} \equiv \mu_e^{\text{redox}} = \mu_e^0 + k_B T \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right) \quad (4.1)$$

donde μ_e^0 es una constante y, c_{ox} y c_{red} son la concentración de la especie oxidada y reducida del sistema redox. El ciclo de reacción según el modelo de Gerischer representa las energías que posee el sistema redox, como se muestra en la Figura 4.3 (a). La energía necesaria para que la especie reducida en equilibrio con el solvente en estado $S_{\text{red}}^{\text{eq}}$ transfiera un electrón al vacío es E_{red}^0 , pasando a una especie oxidada en una configuración de no-equilibrio con el solvente $S_{\text{ox}}^{\text{neq}}$, realizando posteriormente una reorganización con el solvente, perdiendo una energía λ hasta alcanzar un estado de equilibrio con el solvente $S_{\text{ox}}^{\text{eq}}$. Si ahora la especie oxidada en equilibrio con el solvente en estado $S_{\text{ox}}^{\text{eq}}$ gana un electrón desde el vacío, se formaría una especie reducida en no-equilibrio con el solvente en estado $S_{\text{red}}^{\text{neq}}$, reduciendo su energía en E_{ox} . Por lo tanto, la especie reducida realizará una reorganización con el solvente, perdiendo una energía λ , hasta alcanzar un estado de equilibrio con el solvente $S_{\text{red}}^{\text{eq}}$. De esta forma, la energía necesaria para oxidar una especie reducida (E_{red}), será equivalente el potencial de ionización (IP) y la energía añadida para reducir una especie oxidada (E_{ox}) será equivalente a la afinidad electrónica (EA) [Memming, 1984].

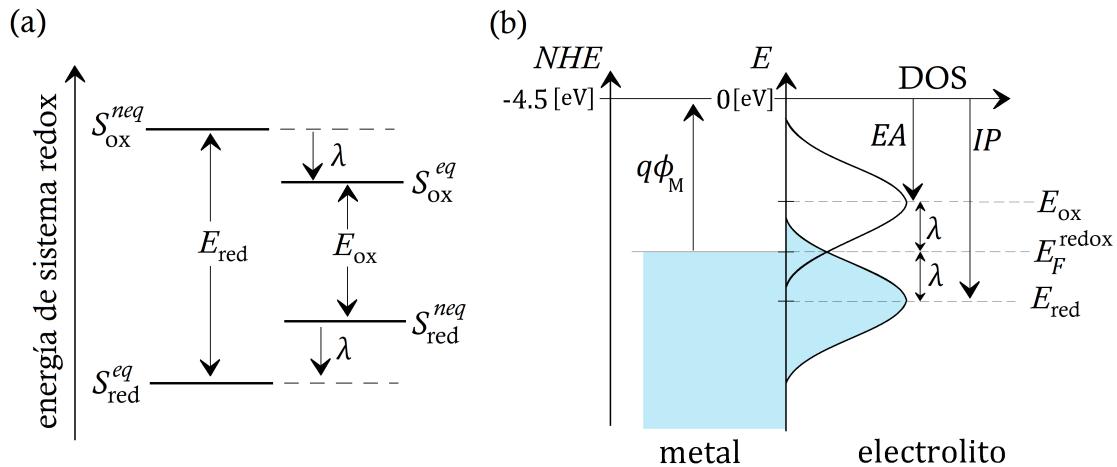


Figure 4.3: (a) Ciclo de reacción en base a energía del sistema redox para construcción de (b) niveles energéticos del electrón dentro del sistema redox en contacto con un metal medido respecto a la energía vacío (E) y respecto un electrodo normal de hidrógeno (NHE). Transiciones del sistema redox de especie reducida $S_{\text{red}}^{\text{eq}}$ y oxidada $S_{\text{ox}}^{\text{eq}}$ en equilibrio con el solvente a estados de especie oxidada $S_{\text{ox}}^{\text{neq}}$ y reducida $S_{\text{red}}^{\text{neq}}$ sin equilibrio con el solvente, producen diferencias energéticas del sistema redox E_{red} y E_{ox} , respectivamente. El electrolito en contacto con el metal en equilibrio, iguala su energía de Fermi (E_F^{redox}) con la función trabajo del metal ($q\Phi_M$). Adaptado de [Memming, 1984].

Como se muestra en la Figura 4.3 (b), los niveles energéticos E_{ox} y E_{red} serán equivalentes a las bandas de valencia y conducción, respectivamente, con una DOS Gaussiana. En contacto con un metal (como ocurre con las DSSC) la energía de Fermi del redox E_F^{redox} se igual con la función trabajo del metal $q\Phi_M$ en equilibrio.

Si bien en esta tesis la energía del electrón E está referida a la energía en el vacío¹, en otras disciplinas la energía está referida al electrodo normal de hidrógeno² (NHE). Para su conversión, solo existe una diferencia energética de 4.5[eV] [Memming, 1984], como se muestra en la Figura 4.3 (b).

Ya con los niveles energéticos en mente, basados de DSSC vista anteriormente, se pueden identificar la serie de procesos de transferencia de carga necesarios para la producción de corriente eléctrica en una DSSC, identificando en azul los procesos deseados y en rojo los no deseados, como se muestra en la Figura 4.4.

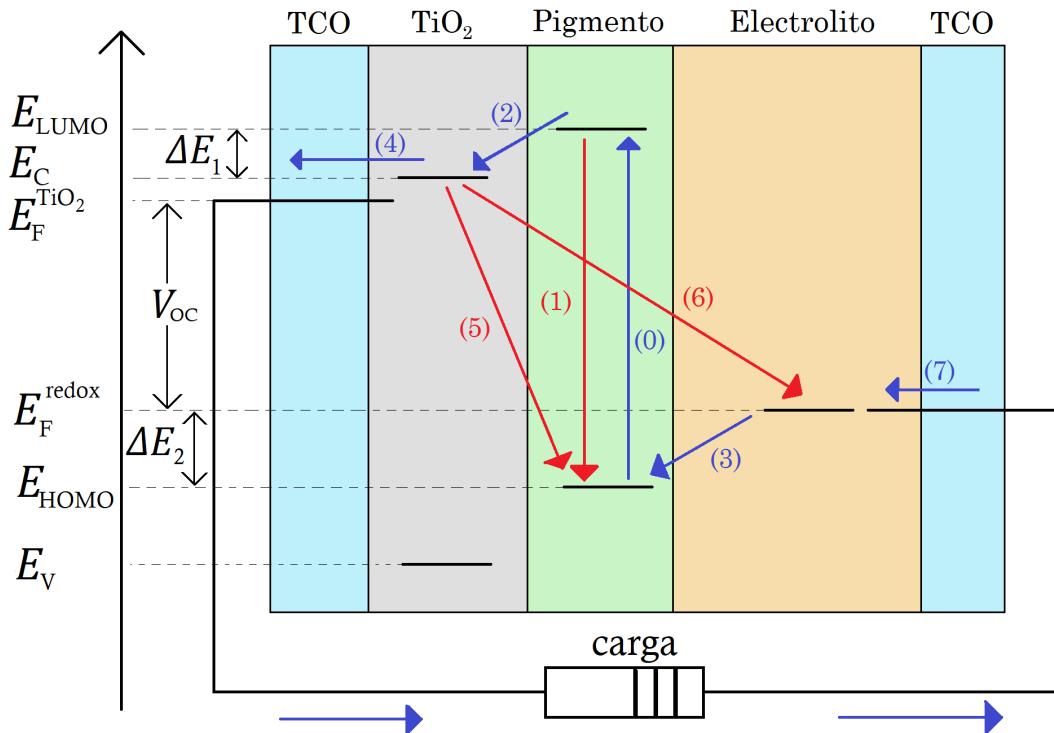


Figure 4.4: Transiciones electrónicas (en azul las deseadas y en rojo las no deseadas) entre diferentes niveles de energías de los diferentes materiales para la producción de corriente eléctrica en una DSSC. ΔE_1 , correspondiente a la diferencia energética entre el nivel LUMO del pigmento (E_{LUMO}) y la banda de conducción del TiO_2 (E_C), actúa como fuerza motriz para el proceso de inyección (proceso (2)). ΔE_2 , correspondiente a la diferencia energética entre el nivel de Fermi del redox (E_F^{redox}) y el HOMO del pigmento (E_{HOMO}), actúa como fuerza motriz para el proceso de reducción del pigmento (proceso (3)). Voltaje de circuito abierto alcanzado por la estructura (V_{oc}) estará dado por la diferencia entre energías de Fermi del TiO_2 ($E_F^{\text{TiO}_2}$) y del redox (E_F^{redox}). Adaptado de [Hagfeldt et al., 2010] y [Luque and Hegedus, 2011]

¹Nivel de energía alcanzada cuando electrón deja el material.

²Energía referida a la reacción redox en una electrodo de hidrógeno.

4.2.1 Producción de electrón excitado: Absorción de fotones (0)

La absorción de un fotón (proceso (0) de la Figura 4.4) produce en el pigmento la excitación de un electrón que originalmente se encuentra en el orbital d del átomo de Ru que conforma el nivel HOMO del pigmento, hacia el nivel LUMO del pigmento generado por el orbital π^* formado por los estados de transferencia de carga metal a ligando (MLCT) [Luque and Hegedus, 2011]. Esto significa que la absorción de un fotón ($\hbar\omega$), producirá en el pigmento una transición desde un estado base singlete (S) hacia un estado singlete excitado (S^*):



Para que gran parte de la radiación incidente en la DSSC sea captada en la región del pigmento, es necesario que el ánodo, que es por donde primero pasa la radiación, tenga una alta transmitancia. Esto se logra utilizando como film mesoporoso materiales semiconductores de alto gap, como el TiO_2 , permitiendo solo absorción de energía sobre el ultravioleta, como se refleja en su absorbividad en la Figura 4.5.

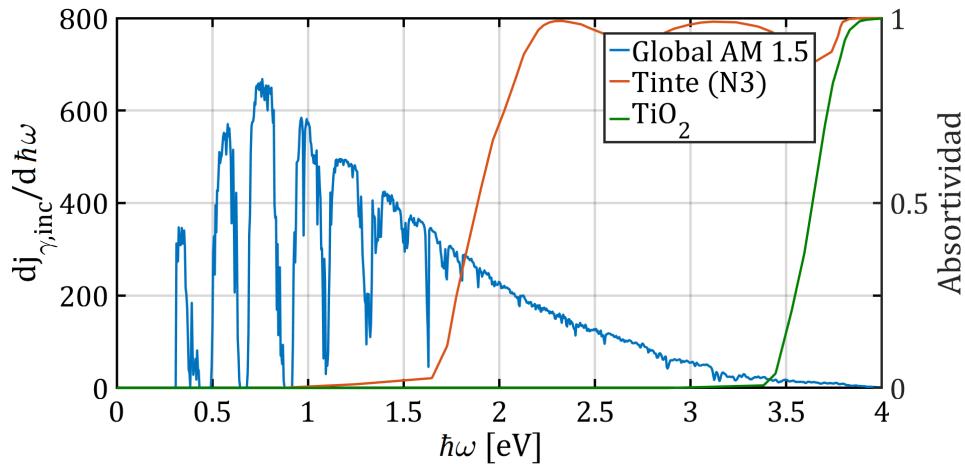


Figure 4.5: Absortividad (a) de pigmento N3 y de TiO_2 (nanopartículas de 13[nm]) respecto al espectro solar AM 1.5 ($dJ_{\gamma,inc}/d\hbar\omega$). Datos espectrales tomados de [NREL, 2003], [Luque and Hegedus, 2011] y [Serpone et al., 1995].

4.2.2 Electrón en estado excitado: Inyección de electrones (2) y decaimiento (1)

El electrón excitado del pigmento en el orbital π^* , hará uso del acople de la estructura de ligando con el film mesoporoso, para injectar electrones en la banda de conducción del film (proceso (2) de la Figura 4.4). Por lo tanto, el pigmento dejará su estado excitado (S^*) al oxidarse al estado (S^+) añadiendo el electrón al TiO_2 ,



en un tiempo de $10^{-15} - 10^{-11}[s]$. Este proceso genera un 1 pigmento oxidado por cada 150 nanopartículas de TiO_2 en condiciones de operación normal [Hagfeldt et al., 2010].

El proceso de inyección se ve facilitado por la presencia de una diferencia de energía (ΔE_1) entre el nivel LUMO del pigmento (E_{LUMO}) y la banda de conducción del film mesoposoroso ($E_F^{\text{TiO}_2}$), como se muestra en la Figura 4.4. A priori podría parecer atractivo disminuir la energía de la banda de conducción del film mesoporoso, ya que permite el aumento de la tasa de inyección de electrones, pero tambien tendría como consecuencia la disminución del voltaje de circuito abierto de la DSSC [Hagfeldt et al., 2010]. Por lo tanto, generalmente se ha establecido como un óptimo $\Delta E_1 = 0,2[\text{eV}]$ [Luque and Hegedus, 2011].

En celdas basadas en junturas p-n, al poner los semiconductores n y p en contacto, se produce una distribución de cargas en la interfase en una región denominada *zona de agotamiento*. La distribución de cargas produce un campo eléctrico permanente que permite la separación de los portadores hacia sus electrodos correspondientes, produciendo corriente eléctrica [Würfel and Würfel, 2009]. Para el caso de una DSSC, no es posible la producción de una zona de agotamiento en la interfase entre el pigmento y el film mesoporoso, debido al tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, la absorción de protones en la superficie del TiO_2 , proveniente de los grupos carboxilos y fosfonatos del pigmento, como se muestra en la Figura 4.6, producen una serie de dipolos en la superficie que originan una diferencia de potencial típica de $0,3[V]$, que facilita la separación de carga en la interface, y por lo tanto, facilita el proceso de inyección [Cahen et al., 2000].

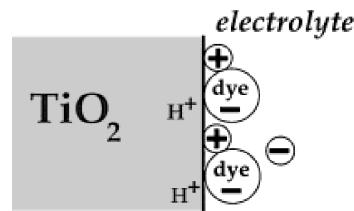


Figure 4.6: Campo eléctrico en la interfase ánodo/electrolito por la presencia de dipolos. Adaptado de [Cahen et al., 2000]

Hay que considerar que el proceso de inyección estará compitiendo con el proceso de decaimiento de la excitación dentro de la misma molécula (proceso (1) de la Figura 4.4), donde se pierde la excitación electrónica, emitiendo un fotón,



en un tiempo característico de $10^{-10} - 10^{-3}[\text{s}]$. Pese a esto, el proceso de inyección es un proceso altamente eficiente, al ser un proceso que ocurre más rápido [Hagfeldt et al., 2010].

4.2.3 Electrón en film mesoporoso: Transporte (4) y recombinación con pigmento oxidado (5) o catión redox (6)

El electrón inyección en TiO_2 , debe ser transportado a través de este (proceso (4) de la Figura 4.4), realizando trabajo al pasar por una carga externa hasta llegar al contra electrodo (C.E.). De esta forma, el film mesoporoso alcanza una configuración original, dejando la carga en el contra electrodo,



en un tiempo de $10^{-5} - 10^{-3}[\text{s}]$.

Debido a la ausencia de campo eléctrico dentro de la celda, el transporte dentro del film mesoporoso ocurre solo por difusión. Por lo tanto, el tamaño de la lámina mesoporosa no debe superar el largo de difusión de electrones de tan solo algunos nanómetros, para permitir realizar el proceso de transporte con alta eficiencia [Luque and Hegedus, 2011]. El hecho de estar conformado por nanopartículas, hace que el transporte haya sido modelado como hopping entre estados "trampa" generados dentro del gap del film mesoporoso. Esto permite explicar el aumento del coeficiente de difusión en ordenes de magnitud producto de la presencia de luz [Luque and Hegedus, 2011], ya que el aumento de la densidad de portadores en TiO_2 producto de los electrones fotogenerados, permiten llenar los estados trampa, hasta el punto en que los electrones que se encuentran en la banda de conducción se puedan mover libremente a lo largo del film [Grätzel, 2005].

El proceso de transporte dentro del film mesoporoso debe competir con la recombinación, ya sea con la molécula oxidada (proceso (5) de la Figura 4.4),



en un tiempo de $10^{-6} - 10^{-3}[\text{s}]$, o con el electrolito (proceso (6) de la Figura 4.4),



en un tiempo de $10^{-6} - 10^1[\text{s}]$. Como el proceso de regeneración de la molécula oxidada (proceso (3) en la Figura 4.4) ocurre en general más rápido que su recombinación con el electrón ubicado en el film mesoporoso, normalmente se considera que la única recombinación que ocurre es con el electrolito [Hagfeldt et al., 2010].

A lo largo del proceso de transporte del electrón desde el film mesoporoso hasta el contraelectrodo, se produce trabajo en una resistencia externa. Haciendo referencia a la Figura 4.4, la cantidad máxima de energía producida, reflejada en el voltaje de circuito abierto, corresponde a la diferencia energética entre la energía de Fermi del film $E_F^{\text{TiO}_2}$ y la energía de fermi del ion redox E_F^{redox} .

4.2.4 Pigmento oxidado: Reducción de pigmento (3)

Para recuperar la molécula del pigmento oxidada, el pigmento recibe un electrón del ión yoduro (I^-) del electrolito (proceso (3) de la Figura 4.4), oxidando el I^- a I_3^- ,



en un tiempo de $10^{-8} - 10^{-5}[\text{s}]$.

Para lograr la transferencia de carga, se requiere una diferencia energética (ΔE_2) entre la energía de Fermi del sistema redox (E_F^{redox}) y el nivel HOMO del pigmento (E_{HOMO}), como se muestra en la Figura 4.4, con un valor típico de $\Delta E_2 = 0,5[\text{eV}]$ [Luque and Hegedus, 2011].

4.2.5 Electrón en contra-electrodo: Reducción de acceptor (7)

El ion I_3^- es reducido utilizando el electrón que se encuentra en el contra-electrodo (proceso (7) de la Figura 4.4),



en un tiempo característico de $10^{-5}[s]$. Este último acto permite dar cierre al proceso de transferencia de carga dentro de una DSSC.

Debido a que el proceso de transporte del mediador redox dentro del electrolito ocurre por difusión, se produce una impedancia dentro del dispositivo que disminuye su rendimiento. Por lo tanto, una disminución del espesor de la capa de electrolito en el DSSC permite un aumento de su rendimiento [Hagfeldt et al., 2010].

4.3 Modelo de balance detallado

Para el estudio analítico del problema de producción de corriente en una DSSC expuesta a radiación solar, haremos uso del método de balance detallado, descrito en la Capítulo 2. Para esto, simplificaremos la física de transiciones energéticas vistas en la Figura 4.4, en un sistema con menor cantidad de niveles energéticos construido por Smestad [Smestad, 1994] haciendo uso de las siguientes aproximaciones:

- Toda la radiación absorbida y emitida por la DSSC, ocurrirá en el pigmento. Por lo tanto, tendrá su espectro de absorción.
- No se considerán los procesos de transferencia de carga entre pigmento y electrolito. Por lo tanto, el niveles de Fermi del electrolito, no será considerado.
- Se incluirán las perdidas no radiativas en la celda a través de la fotoluminiscencia de la celda Φ_{lum}^{DSSC} .
- Las dinámica de transferencia de carga entre estados energéticos estará dada por la tasa constante de inyección de electrones desde el pigmento en el TiO_2 , k_{inj} , y la tasa constante de recombinación (o decaimiento) de la excitación en el pigmento k_r .

De esta forma, trabajaremos con el diagrama construido en la Figura 4.7, donde buscaremos que la celda sea capaz de entregar energía química μ con la máxima eficiencia, aunque limitada por la dinámica de transferencia de carga entre niveles energéticos de los materiales.

Analizando de forma aislada el pigmento, la densidad de corriente de fotones absorbida (ver ec. (2.1)) por el pigmento (superíndice dye) será,

$$j_{\gamma,abs}^{dye} = \int_0^{\infty} a^{dye}(\hbar\omega) \frac{dj_{\gamma,inc}}{d\hbar\omega} d(\hbar\omega) \quad (4.10)$$

donde $a^{dye}(\hbar\omega)$ es la absorbividad del pigmento y $dj_{\gamma,inc}/d\hbar\omega$ es la radiación solar incidente AM1.5. Por otro lado, la densidad de corriente de fotones emitida (ver ec. (2.2)) por el proceso de de-

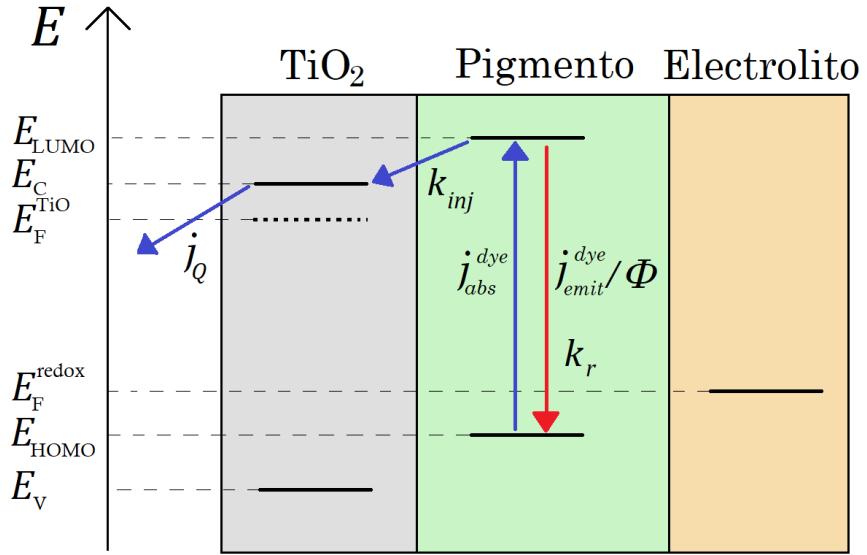


Figure 4.7: Niveles energéticos y procesos de transferencia de carga en el modelo de balance detallado en DSSC, que permiten la extracción de energía química de la celda. Electrón fotogenerado en el nivel LUMO del pigmento (E_{LUMO}) debido a la densidad de corriente de fotones absorbida ($j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{dye}}$), puede ser injectado a la banda de conducción del TiO_2 (E_C) a una tasa constante k_{inj} o recombinar a una tasa constante k_r al nivel HOMO del pigmento (E_{HOMO}), emitiendo una densidad de corriente de fotones ($j_{\gamma,\text{emit}}^0/\Phi_{\text{lum}}^{\text{DSSC}}$). Adaptado de [Smestad, 1994]

caimiento radiativa dentro del pigmento será,

$$j_{\gamma,\text{emit}}^{\text{dye}}(\mu) = \frac{\pi}{4\pi^3\hbar^3c^2} \exp(\mu/k_B T) \int_0^\infty a^{\text{dye}}(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d(\hbar\omega) \equiv j_{\gamma,\text{emit}}^0 \exp(\mu/k_B T) \quad (4.11)$$

donde μ corresponde a la energía química generada en la pigmento producto de la excitación del electrón, que el dispositivo buscará extraer como energía libre.

Haciendo uso del balance detallado, la densidad de corriente de carga producida por el pigmento (j_Q^{dye}) será la diferencia entre la densidad de corriente absorbida (ec. (4.10)) y la densidad de corriente emitida (ec. (4.11)) tanto radiativa como no radiativa, según

$$j_Q^{\text{dye}} = q \left(j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{dye}} - \frac{j_{\gamma,\text{emit}}^0}{\Phi_{\text{lum}}^{\text{dye}}} \right) \quad (4.12)$$

donde $\Phi_{\text{lum}}^{\text{dye}}$ es la razón entre las perdidas radiativas y las perdidas totales (radiativas + no radiativas). Al estar evaluado en circuito abierto, $\Phi_{\text{lum}}^{\text{dye}} (= j_{\gamma,\text{emit}}^0/j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{dye}})$ corresponde a la eficiencia de fotoluminiscencia (*quantum yield*) del pigmento [Smestad, 1994]. Esto significa una primera modificación al modelo clásico de Shockley y Queisser, al introducir la recombinación no radiativa, haciendo uso de un parámetro que puede obtenerse de la literatura.

En base a (4.12), la corriente de corto circuito, alcanzada cuando $\mu = 0$, es

$$j_{Q,\text{SC}} = q \left(j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{dye}} - \frac{j_{\gamma,\text{emit}}^0}{\Phi_{\text{lum}}^{\text{dye}}} \right) \approx q j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{dye}} \quad (4.13)$$

donde se utiliza que $j_{\gamma,\text{abs}}^{\text{dye}} \gg j_{\gamma,\text{emit}}^0$. Por otro lado, en base a (4.12), vemos que la energía química máxima que se puede liberar desde el pigmento, alcanzada cuando $j_Q^{\text{dye}} = 0$, es.

$$\mu_{\max}^{\text{dye}} = k_B T \ln \left(\frac{j_{Q,\text{SC}}}{qj_{\gamma,\text{emit}}^0} \right) + k_B T \ln(\Phi_{\text{lum}}^{\text{dye}}) \quad (4.14)$$

Si bien todo lo anterior no es muy distinto al análisis realizado por Schockley y Quiesser si consideramos solamente la física del pigmento, la novedad del modelo de Smestad viene del hecho de determinar de forma analítica la fotoluminiscencia del dispositivo (con superíndice DSSC) en base a las transiciones electrónicas entre los niveles energéticos considerados en la Figura 4.7. La expresión determinada para la fotoluminiscencia es

$$\Phi_{\text{lum}}^{\text{DSSC}} = \frac{k_r}{k_{\text{inj}}} + \frac{qj_{\gamma,\text{emit}}^0}{j_{Q,\text{SC}}} \exp \left(\frac{E_F^{\text{TiO}_2} - E_{\text{HOMO}}}{k_B T} \right) \quad (4.15)$$

donde $k_{\text{inj}} = 10^{11} - 10^{15} [\text{s}^{-1}]$ es el inverso del tiempo de inyección de electrón (ver ec. (4.3)) y $k_r = 10^3 - 10^{10} [\text{s}^{-1}]$ es el inverso del tiempo de decaimiento de excitación de la molécula del pigmento (ver ec. (4.4)), como se muestra en la Figura 4.7. Esto significa una modificación al modelo de balance detallado de Schockley-Quiesser, que tan solo utiliza los procesos de absorción y emisión de la región activa de la celda, mientras el modelo de Smestad busca añadir los procesos de transferencia de carga dentro del dispositivo.

Esto significa que la máxima energía química que se puede extraer del dispositivo (μ_{\max}^{DSSC}), puede ser estimada considerando la fotoluminiscencia de la celda (ec. (4.15)). De esta forma, el voltaje de circuito abierto medido en la celda (ver ec. (4.14)),

$$qV_{\text{OC}} \equiv \mu_{\max}^{\text{DSSC}} = k_B T \ln \left(\frac{j_{Q,\text{SC}}}{qj_{\gamma,\text{emit}}^0} \right) + k_B T \ln(\Phi_{\text{lum}}^{\text{DSSC}}) \quad (4.16)$$

será equivalente a la máxima energía química posible de extraer de la DSSC. Utilizando la ecuación (1.13) y un factor de forma (fill factor, FF) adaptado para DSSC [Han et al., 2005], según

$$FF = (1 - \gamma_{\text{sh}}) \left(\frac{v_{\text{OC}} - \ln(v_{\text{OC}} + 0,72)}{v_{\text{OC}} + 1} \right), \quad v_{\text{OC}} = \frac{V_{\text{OC}}}{k_B T} \quad (4.17)$$

donde $\gamma_{\text{sh}} < 1\%$ es un factor producto de la resistencia eléctrica del TiO_2 , permite determinar la eficiencia de la DSSC.

Al considerar la ecuación (4.15) y dado que el valor máximo de la fotoluminiscencia de la celda es $\Phi_{\text{lum},\max}^{\text{DSSC}} = 1$ (correspondiente al límite radiativo), el valor máximo que logra alcanzar la energía de Fermi del TiO_2 sin exceder dicha condición es.

$$E_{F,\max}^{\text{TiO}_2} = E_{\text{HOMO}} + k_B T \ln \left(\frac{j_{Q,\text{SC}}(k_{\text{inj}} - k_r)}{qj_{\gamma,\text{emit}}^0 k_{\text{inj}}} \right) \quad (4.18)$$

lo que significa estar por debajo del niveles de la banda de conducción del TiO_2 , E_C .

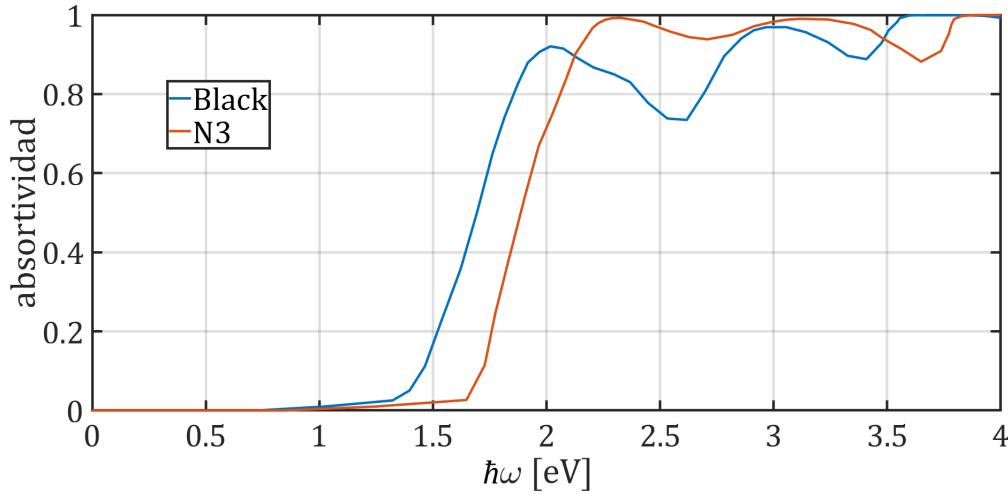


Figure 4.8: Absortividad de pigmentos Black dye y N3. Datos espectrales tomados de [Luque and Hegedus, 2011]

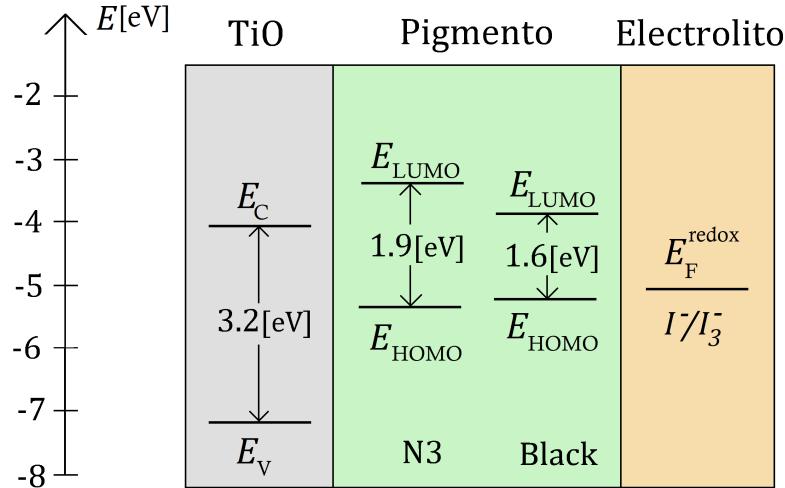


Figure 4.9: Distribución de niveles energéticos dentro de la DSSC para pigmentos N719, N3 y Black dye. TiO_2 caracterizado por su nivel en banda de conducción (E_C) y banda de valencia (E_V), pigmentos por su nivel HOMO (E_{HOMO}) y LUMO (E_{LUMO}) y electrolito por su energía de Fermi (E_F^{redox}). Niveles energéticos tomados de [Luque and Hegedus, 2011], [Grätzel, 2005] y [Daeneke et al., 2011]

4.3.1 Aplicación a celdas solares de pigmento

Para validar el método de balance detallado de Smested, utilizaremos 2 diferentes pigmentos con las absorciones que se muestran en la Figura 4.8. Estos pigmentos han sido seleccionados debido a alcanzar algunas de las más altas eficiencias registradas actualmente [Luque and Hegedus, 2011] [Ludin et al., 2014]. Considerando los 2 pigmentos, los niveles energéticos dentro de las estructuras a analizar se muestran en la Figura 4.9. Vale recalcar que cada uno de los niveles, extraídos de la literatura, fueron medidos de forma aislada, por lo tanto no considera las variaciones energéticas producto de ponerlos en contacto.

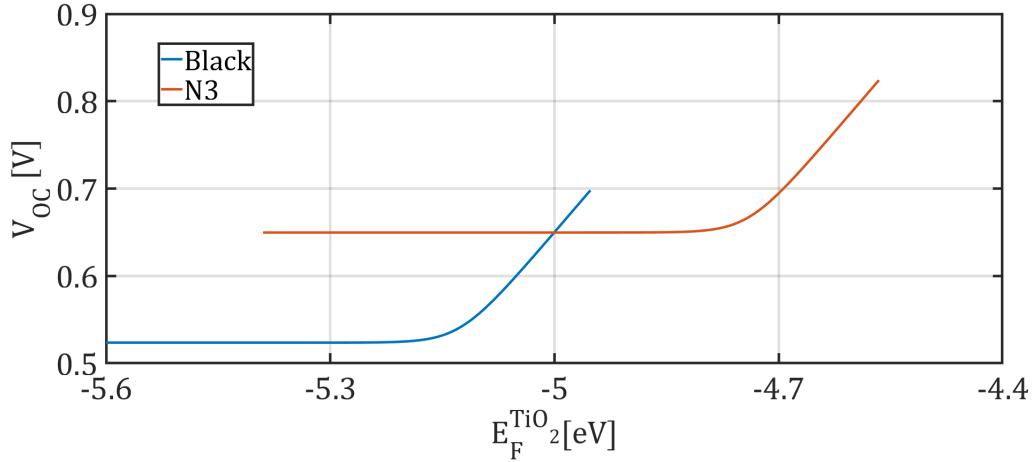


Figure 4.10: Voltaje de circuito abierto (V_{OC}) determinado por el modelo de balance detallado para una DSSC expuesta a una radiación AM1.5 para pigmentos Black dye y N3 en función de la energía de Fermi del TiO_2 ($E_F^{TiO_2}$).

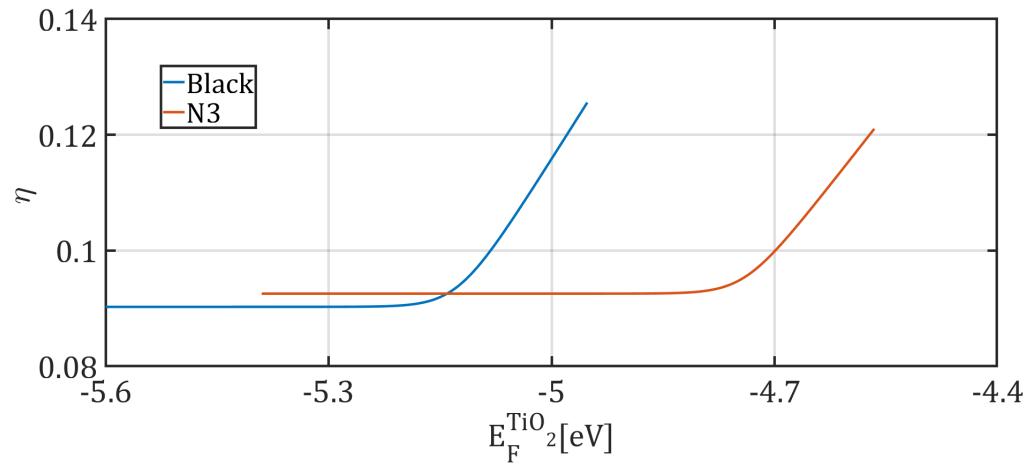


Figure 4.11: Eficiencia (η) determinado por el modelo de balance detallado para una DSSC expuesta a una radiación AM1.5 para pigmentos Black dye y N3 en función de la energía de Fermi del TiO_2 ($E_F^{TiO_2}$).

Considerando la ecuación (4.16) y (4.15), y el espectro de ambos pigmentos, se determinó el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) para cada pigmento, en función de la energía de Fermi del TiO_2 ($E_F^{TiO_2}$), con $k_{inj} = 10^{12}[s^{-1}]$ y $k_r = 10^9[s^{-1}]$, obteniendo los valores que se muestran en la Figura 4.10. Se utilizó $E_F^{TiO_2}$ entre el nivel HOMO del pigmento y $E_{F,max}^{TiO_2}$ según la ecuación (4.18). Añadiendo el factor de forma (FF) (ec. (4.17)), la corriente de corto circuito ($j_{Q,SC}$) (ec. (4.13)) y la densidad de corriente energética de fotones incidente ($j_{E,inc}$) obtenida al integrar el espectro AM1.5 (ver Figura 1.4), la eficiencia de la celda obtenida para diferentes pigmentos en función de la energía del Fermi del TiO_2 , se muestra en la Figura 4.11.

Para ambos casos se observa, como es de esperarse, que al aumentar $E_F^{\text{TiO}_2}$, con su consecuente aumento de V_{OC} , se aumenta también la eficiencia. Eso significa que cada pigmento alcanza una configuración óptima donde se maximiza la eficiencia, osea, donde se alcanza la máxima energía de Fermi ($E_{F,\max}^{\text{TiO}_2}$). Al comparar los valores calculados de máxima eficiencia (calc.) con los valores reportados en la literatura (exp.) para cada pigmento (ver Tabla 4.1), podemos ver que existe que existe en general una sobreestimación de los valores experimentales, lo que es razonable debido a ser un modelo ideal (basta comparar las Figura 4.4 y 4.7), donde muchos de los procesos reales han sido eliminados.

Tabla 4.1: Corriente de corto circuito ($j_{Q,\text{sc}}$), voltaje de circuito abierto (V_{OC}), factor de forma (FF) y eficiencia (η) de la DSSC determinados por el método de balance detallado (calc.) y los valores experimentales máximos conocidos para cada pigmento (exp.) a temperatura ambiente. Datos experimentales tomados de [Luque and Hegedus, 2011] y [Ludin et al., 2014]

Dye	$j_{Q,\text{sc}}[\text{mA/cm}^2]$	$V_{OC}[\text{V}]$	FF	$\eta[\%]$
N3 calc.	17,1	0,82	0,86	12,1
N3 exp.	11,5	0,70	0,74	10,3
Black calc.	21,4	0,70	0,84	12,6
Black exp.	20,9	0,74	0,72	11,1

Un elemento relevante es que cada uno de los niveles de energía y absorbitividades utilizadas, fueron medidas de forma aislada. Por lo tanto, no se consideran los procesos que pueden existir al poner en contacto dichos materiales, que tiene como consecuencia, por ejemplo, el cambio de los niveles de energía de los materiales que los componen [De Angelis et al., 2008].

Conclusión

A diferencia de los semiconductores inorgánicos, los semiconductores orgánicos poseen un alto grado de desorden energético que disminuyen su eficiencia en dispositivos optoelectrónicos como las celdas solares orgánicas (OSC, ver Figura 2.10), a pesar de tener una mejor absorción de radiación, como se refleja en los valores de corriente de corto circuito típicas (ver Figura 2.11). Según el modelo de balance detallado, la única forma de contrarrestar los efectos negativos del aumento del desorden en la eficiencia del dispositivo, es aumentar la energía del gap del material que absorbe la radiación (ver Figura 2.13).

Al entrar en el detalle de los procesos físicos que permiten la generación de corriente eléctrica en una OSC, describimos una serie de procesos que no están considerados como parte del modelo de balance detallado, lo que explica la sobreestimación de las eficiencias calculadas en comparación con los valores medidos. Específicamente, son los procesos de separación de carga y de transporte de carga los responsables de la diferencia entre el valor de la eficiencia termodinámica y la experimental.

Extrapolando el modelo de balance detallado para estudiar una dye-sensitized solar cell (DSSC), obtuvimos eficiencias máximas más cercanas a las reportados en literatura (ver Tabla 4.1). En este caso, el modelo de balance detallado utilizado consideró parte de los procesos de producción de corriente eléctrica en la interfase entre el pigmento y el TiO₂, algo que no se hace al estudiar una OSC. La incorporación de algunos procesos de transporte de carga propiamente tal en el modelo de DSSC, explicaría la cercanía entre los resultados calculados y los reportados en la literatura.

En general, el modelo de balance detallado utilizado en este trabajo tiene la simplicidad de que si bien no permite determinar eficiencias experimentales o reproducir mediciones de corriente-voltaje de dispositivos orgánicos, nos permite determinar la eficiencia máxima teórica de un dispositivo a partir de una cantidad mínima de variables y parámetros de construcción del dispositivo de interés, los cuales son fáciles de medir u obtener de literatura. En ese sentido, la aplicación del código MATLAB desarrollado a distintas estructuras fotovoltaicas orgánicas permitiría determinar a priori el rendimiento teórico máximo esperado de una celda solar específica, siendo esto útil como parte del diseño de fabricación y reducción de los tiempos de construcción y prueba de nuevos dispositivos experimentales.

Glosario

- a — absorvidad
 α — coeficiente de absorción (cm^{-1})
 b_i — movilidad de la partícula i ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
 c — concentración
 D_i — coeficiente de difusión de la partícula i (cm^2s^{-1})
 e — electrón
 E — energía del electrón (eV)
 E_C — energía de un electrón en el mínimo de la banda de conducción (eV)
 E_V — energía de un electrón en el máximo de la banda de valencia (eV)
 E_G — gap de energía (eV)
 E_F — energía de Fermi (eV)
 E_{HOMO} — energía del nivel HOMO (eV)
 E_{LUMO} — energía del nivel LUMO (eV)
 ϵ_o — permitividad del vacío ($\text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$)
 η — eficiencia
 F — campo eléctrico (Vm^{-1})
 G_i — tasa de generación de partícula i ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)
 γ — fotón
 h — hueco
 \hbar — constante de Planck reducida (eVs)
 $\hbar\omega$ — energía de fotón (eV)
 j_i — densidad de corriente de partícula i ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
 j_E — densidad de corriente de energía (Wm^{-2})
 j_Q — densidad de corriente de carga (mAcm^{-2})
 k_B — constante de Boltzmann (eVK^{-1})
 κ_i — tasa constante del evento i (s^{-1})
 λ — energía de reorganización (eV)
 μ_i — potencial químico de la partícula i (eV)
 n_i — densidad intrínseca de electrones y huecos (cm^{-3})
 n — densidad de electrones (cm^{-3})
 N_C — densidad efectiva de electrones (cm^{-3})
 N_V — densidad efectiva de huecos (cm^{-3})
 Ω — ángulo sólido (sr)
 p — densidad de huecos (cm^{-3})

P_i — polarización de partícula i (eV)
 ϕ — potencial eléctrico (V)
 Φ_{lum} — fotoluminiscencia
 Φ — función trabajo (V)
 q — carga del electrón (e)
 R — reflectancia
 R — resistencia eléctrica (Ω)
 R_i — tasa de recombinación de partícula i ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)
 T — temperatura (K)
 τ_i — tiempo de vida de partícula i (s)
 V — voltaje (V)
 x — posición (m)

Referencias bibliográficas

- [Bässler, 1993] Bässler, H. (1993). H. bäßler, phys. status solidi b 175, 15 (1993). *Phys. Status Solidi B*, 175:15.
- [BP, 2018a] BP (2018a). Bp statistical review of world energy. url<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.
- [BP, 2018b] BP (2018b). Bp statistical review of world energy june 2018. url<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/downloads.html>.
- [Braun, 1984] Braun, C. L. (1984). Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. *The Journal of chemical physics*, 80(9):4157–4161.
- [Cahen et al., 2000] Cahen, D., Hodes, G., Graetzel, M., Guillemoles, J. F., and Riess, I. (2000). Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(9):2053–2059.
- [CIFES, 2017] CIFES (2017). Estudio caracterización del espectro solar. url<https://investchile.gob.cl/wp-content/uploads/2017/04/Invest-Chile-PPTSolarPDF.pdf>.
- [CNE, 2018] CNE (2018). Reporte mensual ernc. urlhttps://www.cne.cl/wp-content/uploads/2015/06/RMensual_ERNC_v201811.pdf.
- [Daeneke et al., 2011] Daeneke, T., Kwon, T.-H., Holmes, A. B., Duffy, N. W., Bach, U., and Spiccia, L. (2011). High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes. *Nature chemistry*, 3(3):211.
- [De Angelis et al., 2008] De Angelis, F., Fantacci, S., and Selloni, A. (2008). Alignment of the dye's molecular levels with the tio2 band edges in dye-sensitized solar cells: a dft-tddft study. *Nanotechnology*, 19(42):424002.
- [Deibel et al., 2010] Deibel, C., Dyakonov, V., and Brabec, C. J. (2010). Organic bulk-heterojunction solar cells. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 16(6):1517–1527.
- [Deibel et al., 2009] Deibel, C., Wagenpfahl, A., and Dyakonov, V. (2009). Origin of reduced polaron recombination in organic semiconductor devices. *Physical Review B*, 80(7):075203.
- [Edenhofer et al., 2011] Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Seyboth, K., Kadner, S., Zwickel, T., Eickemeier, P., Hansen, G., Schlömer, S., von Stechow, C., et al. (2011). *Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press.
- [Espinosa et al., 2012] Espinosa, N., Hösel, M., Angmo, D., and Krebs, F. C. (2012). Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. *Energy & Environmental Science*, 5(1):5117–5132.

- [Frenkel, 1938] Frenkel, J. (1938). On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors. *Physical Review*, 54(8):647.
- [Gong et al., 2012] Gong, J., Liang, J., and Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (dsscs): fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8):5848–5860.
- [Grätzel, 2005] Grätzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44(20):6841–6851.
- [Green, 2002] Green, M. A. (2002). Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: analytical solutions. *progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(4):235–241.
- [Group, 2018] Group, W. B. (2018). Global horizontal irradiation. url-
<https://globalsolaratlas.info/downloads/worldl>.
- [Hagfeldt et al., 2010] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., and Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11):6595–6663.
- [Han et al., 2005] Han, L., Koide, N., Chiba, Y., Islam, A., Komiya, R., Fuke, N., Fukui, A., and Yamanaka, R. (2005). Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance. *Applied Physics Letters*, 86(21):213501.
- [Kippelen and Brédas, 2009] Kippelen, B. and Brédas, J.-L. (2009). Organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 2(3):251–261.
- [Kirchartz et al., 2009] Kirchartz, T., Taretto, K., and Rau, U. (2009). Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(41):17958–17966.
- [Kumar, 2016] Kumar, P. (2016). *Organic solar cells: device physics, processing, degradation, and prevention*. CRC Press.
- [Langevin, 1903] Langevin, P. (1903). Recombinaison et mobilites des ions dans les gaz. *Ann. Chim. Phys.*, 28(433):122.
- [Ludin et al., 2014] Ludin, N. A., Mahmoud, A. A.-A., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Sopian, K., and Karim, N. S. A. (2014). Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31:386–396.
- [Luque and Hegedus, 2011] Luque, A. and Hegedus, S. (2011). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons.
- [Marcus, 1956] Marcus, R. A. (1956). On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5):966–978.
- [Memming, 1984] Memming, R. (1984). Electron transfer processs with excited molecules at semiconductor electrodes. *Progress in surface science*, 17(1):7–73.
- [Nations, 2015] Nations, U. (2015). World population prospects: The 2017 revision. url-
<https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population/>.
- [NREL, 2003] NREL (2003). Air mass 1.5 spectra. url<https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>.
- [NREL, 2018] NREL (2018). Best research-cell efficiencies. url<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20181221.pdf>.
- [O'regan and Grätzel, 1991] O'regan, B. and Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio2 films. *nature*, 353(6346):737.

- [Park et al., 2009] Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K., and Heeger, A. J. (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature photonics*, 3(5):297.
- [Pasveer et al., 2005] Pasveer, W., Cottaar, J., Tanase, C., Coehoorn, R., Bobbert, P., Blom, P., De Leeuw, D., and Michels, M. (2005). Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. *Physical review letters*, 94(20):206601.
- [Roy et al., 2009] Roy, A., Park, S. H., Cowan, S., Tong, M. H., Cho, S., Lee, K., and Heeger, A. J. (2009). Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 95(1):179.
- [Schwoerer and Wolf, 2007] Schwoerer, M. and Wolf, H. C. (2007). *Organic molecular solids*. John Wiley & Sons.
- [Scott and Malliaras, 1999] Scott, J. C. and Malliaras, G. G. (1999). Charge injection and recombination at the metal–organic interface. *Chemical physics letters*, 299(2):115–119.
- [Serpone et al., 1995] Serpone, N., Lawless, D., and Khairutdinov, R. (1995). Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor? *The journal of Physical Chemistry*, 99(45):16646–16654.
- [Shockley and Queisser, 1961] Shockley, W. and Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3):510–519.
- [Smestad, 1994] Smestad, G. (1994). Testing of dye sensitized TiO_2 solar cells ii: Theoretical voltage output and photoluminescence efficiencies. *Solar energy materials and solar cells*, 32(3):273–288.
- [Tang, 1986] Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183–185.
- [Tress, 2014] Tress, W. (2014). Organic solar cells. In *Organic Solar Cells*, pages 67–214. Springer.
- [Würfel and Würfel, 2009] Würfel, P. and Würfel, U. (2009). *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*. John Wiley & Sons.
- [Würfel et al., 2011] Würfel, U., Thorwart, M., and Weber, E. R. (2011). *Quantum Efficiency in Complex Systems, Part II: From Molecular Aggregates to Organic Solar Cells: Organic Solar Cells*, volume 85. Academic Press.