

INVESTIGACIÓN SOBRE CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA ORGÁNICA EN LA UNIVERSIDAD DE STANFORD

Gary C. Bjorklund*
Thomas M. Baer**
Stanford Photonics Research Center

Nota del traductor

La serie de 2 artículos que llevan como título “Organic Thin-Film Solar Cell Research Conducted at Stanford University”, es una traducción autorizada por sus autores: Gary C. Bjorklund, y Thomas M. Baer, en Stanford Photonics Research Center.

Esta serie se encuentra publicada en PHOTONICS SPECTRA, de noviembre de 2007, volumen 41-11 y diciembre de 2007, volumen 41-12, respectivamente. Los autores plantean la urgente necesidad de colectivizar sus hallazgos con el fin de permitir el conocimiento de los mismos, de modo que esto pueda llegar a ser un incentivo para quienes investigan y pretendan utilizar energías renovables, reducir la contaminación ambiental y contribuir a la disminución de emisiones perjudiciales al ambiente, por el uso implacable de productos contaminantes. *Entornos* publica los dos artículos integrados en la presente edición, como parte I y parte II.

Traducción: JUSTO P. VALCÁRCEL M. Doctor en Ciencias (Fisicoquímica), Universidad Surcolombiana. A. A. 385, Neiva (H.), Colombia.

Artículo recibido: 10/02/08 Aprobado: 06/05/08

* Gary C. Bjorklund es el director consultivo para Celdas Solares, Telecom e Información Tecnológica en el Centro de Investigaciones de Fotónica en Stanford; e-mail: gbjork@stanford.edu

** Thomas M. Baer es el director ejecutivo del Centro de Investigaciones de Fotónica en Stanford; e-mail: tmbaer@stanford.edu

Parte I

Se está llevando a cabo una optimista investigación disciplinaria en la Universidad de Stanford, dirigida al desarrollo avanzado de celdas solares flexibles de película delgada, liviana, de fácil proceso basado en abundantes materiales orgánicos.

El consumo global de energía está aumentando inexorablemente, debido al crecimiento de la población y la propagación de la industrialización en países en desarrollo. Hoy el mundo utiliza cerca de 13TW (tera, T. TW = 13×10^{12} vatios) de potencia. Las proyecciones son que cerca de 30TW serán necesarios para el 2050. El sol suministra energía abundante, renovable y no contaminante. Más de 120.000 TW de potencia es suministrada a la Tierra por el sol. Las celdas solares producen de inmediato electricidad útil de la radiación solar incidente y tienen el potencial para ser desplegadas y dispersadas sobre grandes áreas para obtener suficiente potencia y hacer una contribución significativa a los requerimientos mundiales de energía en el futuro.

Sin embargo, hay varios problemas importantes que deben solucionarse en las celdas solares para que tengan una mayor participación o rol en el suministro de la energía mundial. Lo primero es el costo. Los módulos de celda solar convencional de silicón multicristalino en uso hoy en día, con el 12 por ciento de eficiencia, son muy costosos a \$0.27/kWh, en comparación con el precio de la electricidad de filamento con un valor de \$0.06/kWh.

Además del precio del módulo, los costos son significativos para estos módulos solares cristalinos, en parte debido a la estructura metálica necesaria para soportar su considerable peso. Es importante observar que, debido a los costos del terreno, las estructuras mecánicas de soporte y electrónica complementaria, cualquier nuevo tipo de celda solar debe tener al menos 10 por ciento de eficiencia para ser económicamente viable, aún si el costo de la celda solar en sí misma se aproxima a cero.

El segundo problema es el acceso a grandes áreas. Las celdas solares deben hacerse de bajo costo, con materiales fácilmente adquiribles presentes y en suficiente abundancia para cubrir cientos de kilómetros cuadrados del área superficial de la Tierra. Deben ser fabricadas sobre sustratos flexibles livianos en grandes áreas y bajo costo de manufactura- tales como los recubrimientos en rollo-

rollo- para no desperdiciar materiales. Otros problemas son la confiabilidad y su tiempo de vida. Los materiales alternativos para celdas solares deben durar al menos 20 a 30 años que es el tiempo de las celdas solares hechas hoy en día.

Dada la creciente demanda de energía y la preocupación con respecto al impacto de las fuentes de energía de combustible fósil sobre el comportamiento climático, más y más esfuerzos están siendo dirigidos al desarrollo de nuevos materiales para celdas solares a los procesos de fabricación para enfrentar estos desafíos. El desarrollo de la tecnología requiere la combinación de innovaciones en nanomateriales, en ingeniería química, en ingeniería eléctrica e investigación en fotónica idealmente socorrida en la escena universitaria, donde los programas de investigación extensiva pueden ser sostenidos en cada una de estas disciplinas dentro de la multiplicidad de departamentos.

Áreas de reunión de los grupos de investigación

En la Universidad de Stanford, varios grupos de investigación están explorando caminos para encontrar estos requerimientos con celdas solares avanzadas, livianas, flexibles y de fácil procesamiento sobre abundantes materiales orgánicos. Los principales investigadores son miembros de diferentes departamentos, incluyendo ingeniería eléctrica, ciencia de materiales e ingeniería, física aplicada e ingeniería química. El Centro de Investigaciones en Fotónica proporciona un lugar de encuentro común para estos grupos, así como también una interfaz a compañías comerciales interesadas en este dinámico campo. La mayoría de información en este artículo fue trazada en el centro de trabajo llamado "Solar Cell Technology Options: Paths to Lower \$ per Watt" ("Opciones de Tecnología de Celdas Solares: Los caminos para Bajar \$ por Vatio") que se llevó a cabo en febrero.

Las celdas solares de película delgada orgánicas en su forma más fundamental, consiste de dos capas de material semiconductor emparedadas entre un electrodo transparente y un electrodo reflector (Figura 1). La luz solar incide sobre la celda a través del electrodo transparente.

El material semiconductor donante de electrones ("el donador") es siempre orgánico y tiene fuertes bandas absorbentes que coinciden en parte con el espectro solar. Esta es usualmente la única capa en la celda que absorbe

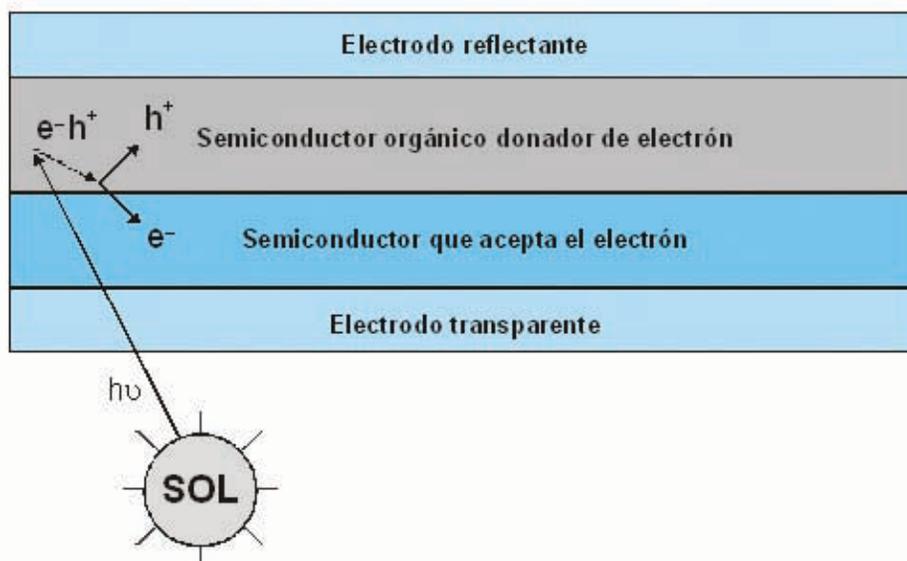


Figura 1. Un fotón solar crea un excitón, el cual migra a la interfaz entre el receptor y el donante. En la interfaz, el electrón y el hueco se separan, creando una corriente eléctrica a través de la celda solar.

la luz solar. El material semiconductor que acepta electrones (“el receptor”) es usualmente transparente a la radiación solar y consiste de un material tal como el carbono-60 o titania (TiO_2). La interfaz entre los dos materiales semiconductores juega un papel muy importante, el que será tratado con detalle más adelante. Las capas restantes están compuestas del electrodo transparente, el cual está típicamente hecho de indio-estaño-óxido (ITO), y el electrodo reflector, es usualmente un metal como el aluminio.

En oposición al caso de celdas solares de silicón cristalino, donde los portadores libres se mueven fácilmente a través de las capas después que se han creado por la absorción de fotones, en los conductores orgánicos el transporte del excitón ocurre mediante saltos entre moléculas individuales, un mecanismo que es al menos de cuatro órdenes de magnitud más lento. La meta -así como el desafío- del diseño del dispositivo de la celda solar orgánica es separar el electrón y el hueco antes que decaiga el excitón atrapado. Debido a que la longitud de difusión del excitón se encuentra en el orden de 4 a 20 nm, los materiales donantes y receptores deben estar constituidos de tal manera que cada parte del material donante en la región de absorción de la luz se encuentre dentro de 10 o 20 nm de una interfaz. Adicionalmente, en un dispositivo de estructura ideal, tanto el material donante y el receptor deben tener caminos rectos de regreso a sus respectivos

electrodos para minimizar el tiempo de transporte de los portadores y evitar pérdida de portadores por recombinación. La Figura 2 muestra esquemáticamente una de tales estructuras, la que provee caminos rectos y asegura que la mayoría de los excitones creados se encuentren dentro de la longitud de difusión de una interfaz.

El significado más importante para determinar el rendimiento de una celda solar es medir la densidad de corriente (I por unidad de área) que puede ser producida como una función del voltaje V a través de la celda, bajo condiciones de iluminación equivalentes a la de la luz solar. La densidad de corriente resultante versus curvas de voltaje, conocida como “características I-V”, típicamente tienen la forma mostrada en la Figura 3. Para iluminación cero, la característica I-V es la misma que la bien conocida característica I-V para un diodo eléctrico convencional: la corriente fluye cuando está polarizado directamente; en contraste, ninguna corriente (o muy poca corriente) fluye cuando tiene polarización inversa.

Bajo condiciones de iluminación, la característica I-V cambia hacia abajo en una cantidad I_{sc} de manera que $I = -I_{sc}$ cuando $V = 0$. El término I_{sc} es conocido como la “corriente de corto circuito” debido a que cuando $V = 0$ es equivalente a un corto circuito. Este desplazamiento hacia abajo en la característica I-V causa que V tenga un valor no cero V_{oc} cuando $I = 0$. El término V_{oc} se conoce como el

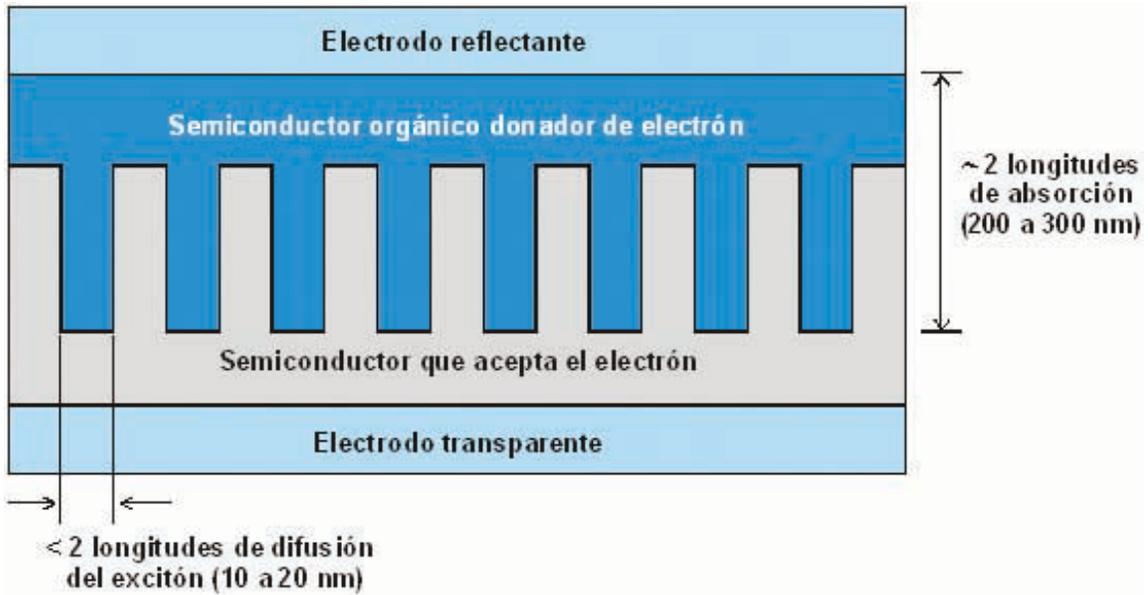


Figura 2. Esta estructura es ideal porque cada excitón formado en el semiconductor donante (color rojo) se encuentra dentro de la longitud de difusión de la interfaz. El espesor de este dispositivo- algunos cientos de nanómetros- es suficiente para una buena absorción de la luz solar.

“voltaje de circuito abierto” ya que $I = 0$ es equivalente a un circuito abierto. La celda solar genera potencia para todos los valores de I y V que corresponde a la porción de la característica que se encuentra en el cuadrante inferior del lado derecho del gráfico ($V > 0, I > 0$).

En principio, los datos en el cuadrante inferior del lado derecho pueden sencillamente ser obtenidos colocando una resistencia de carga variable a través del diodo, considerando que obtener los datos en los otros cuadrantes requeriría el suministro de un voltaje externo.

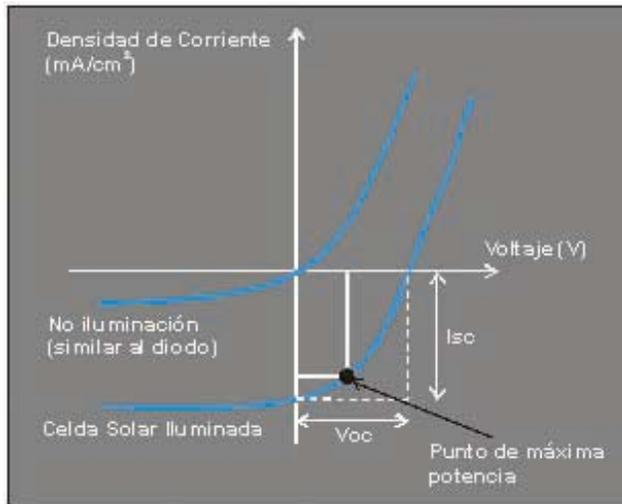


Figura 3. Cuando no está iluminada, una celda solar despliega la curva característica Intensidad-Voltaje (I-V) de cualquier diodo. La iluminación causa que la curva se dirija hacia abajo de manera que, cuando una carga de resistencia se coloca a través de la celda solar, una corriente fluye a través de esta.

Los parámetros más importantes extraídos de la característica I-V son la corriente de corto-circuito (I_{sc}), la corriente de circuito-abierto (V_{oc}) y el llamado “factor de refuerzo”. El producto mayor, $I_{sc} * V_{oc}$, implica una mayor potencia de salida del dispositivo. La potencia máxima que puede ser producida por la celda solar está indicada por el punto sobre la curva donde el producto $I * V$ es un máximo. El factor de refuerzo u ocupación es la relación de este producto al producto $I_{sc} * V_{oc}$, es decir,

$$\frac{I \times V}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

Gráficamente, el factor de refuerzo es la relación del área del rectángulo coloreado al área del rectángulo definido por las líneas punteadas. La eficiencia de una celda solar es la potencia producida por la celda en el máximo punto de potencia, dividida por la potencia de la radiación incidente bajo condiciones estándar de prueba.

Celdas solares de polímero orgánico

El profesor Michael D. McGehee, miembro de la facultad en el departamento de ciencia de materiales e ingeniería en la Universidad de Stanford, estudia la física subyacente de materiales de celdas solares y materiales nanoestructurados, así como los requerimientos prácticos y críticos de las propiedades del material necesarios para la fabricación costo-efectividad. Él está satisfecho de esta aproximación, con referencia clara tanto a la física como a la ciencia de materiales. Él ha realizado trabajo pionero en celdas solares nanoestructuradas utilizando polímeros semiconductores como los de electrones donantes absorbentes de la luz.^{1,2}

Estos materiales tienen brechas directas, y, por esto, interactúan tan fuertemente con la luz que en películas de solo 100 a 500 nm de espesor son necesarias para una absorción eficiente, en contraste con los espesores de 100 mm requeridos en el silicón cristalino. Esto permite la utilización de películas muy delgadas que necesitan pequeñas cantidades del material activo.

Estos polímeros semiconductores comparten mucho la durabilidad mecánica y las ventajas de procesamiento de polímeros en general. Ellos pueden disolverse en una variedad de solventes y colocados sobre sustratos flexibles bajo temperatura ambiente y presión, usando el proceso bien conocido de técnicas de procesamiento húmedo tales como fundición por centrifugado, recubrimiento por

inmersión en líquido, chorro de tinta, impresión de malla y micromoldeado. La escala proporcional a grandes áreas con poca pérdida de material es posible, y las técnicas de recubrimiento por enrollado pueden ser utilizadas. El recubrimiento por enrollado, donde el sustrato que va a ser recubierto es ubicado por fuera de un rollo, pasando a través de una cámara de recubrimiento y, después de haber sido recubierto, es embobinado sobre otro rollo, se ha demostrado que es un proceso de manufactura continuo altamente rentable (costo- efectividad), como en los periódicos, empaque de comidas y películas fotográficas.

Titanio poroso o permeable

Una aproximación prometedora para la elaboración de una estructura de dispositivo ideal que se ha mostrado en la Figura 2 involucra el uso de titanio poroso (TiO_2) como el material que acepta los electrones. El TiO_2 puede modelarse en una red continua para el transporte del electrón que contiene numerosos poros dentro de los cuales el material polimérico semiconductor puede llenarse para formar una malla continua compatible para el transporte de huecos. Aunque esta estructura no siempre suministra un paso directo para los electrones y huecos a sus respectivos electrodos, esta es mejor que las interfaces planas de la Figura 1.

La Figura 4 muestra una estructura polimérica de TiO_2 creada en el grupo de McGehee utilizando una estructura mesoestructurada* de TiO_2 formada utilizando técnicas de síntesis en bloque del copolímero.

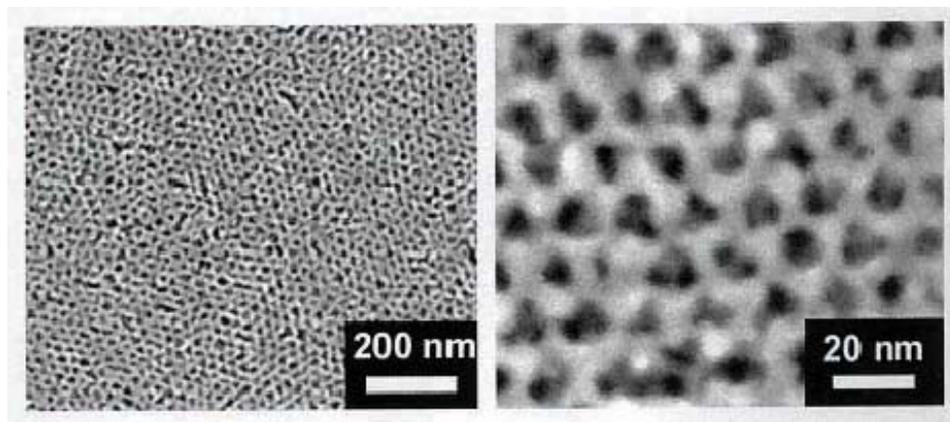


Figura 4. Los poros uniformes de 8 nm en esta película de TiO_2 ofrecen un arreglo que es un avance hacia la estructura ideal descrita en la Figura 2.

* Un material mesoestructurado es un material poroso que sirve de soporte para facilitar la aplicación fotocatalítica. N de T.

¹ M.D. McGehee et al [Feb. 24, 2007]. Improving organic solar cells. SPRC Workshop: Solar Cell Technology Options: Paths to Lower \$ per Watt, Stanford University, Stanford, Calif.

² K.M. Coakly and M.D. McGehee [Nov. 16, 2004]. Conjugated polymer photovoltaic cells. *CHEM MATER*. Pp. 4533-4542.

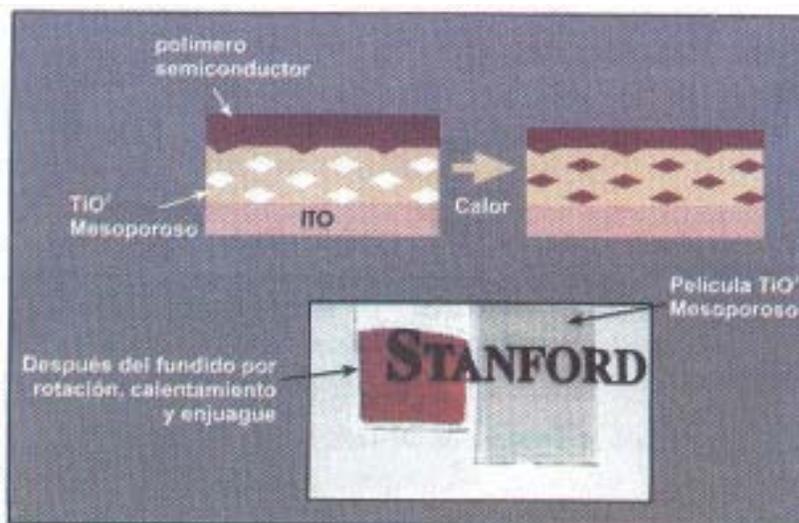


Figura 5. El polímero semiconductor está centrifugado sobre la parte superior de la capa porosa de titanio, y la muestra es calentada. El polímero fundido penetra dentro de los poros del titanio.

La capa resultante de TiO_2 tiene numerosos poros de 8 nm altamente uniformes que penetran hasta el fondo de la capa. Como se indica en la Figura 5, un polímero semiconductor fue fundido e infiltrado dentro de los poros del TiO_2 por rápido giro de una película del polímero sobre la parte superior de una capa de TiO_2 y luego la muestra fue calentada.

La corriente de corto circuito (I_{sc}) obtenida de las celdas solares hechas con material mesoestructurado de TiO_2 fue tres veces mayor que la de las generadas por las celdas planas de TiO_2 .

Recientemente, McGehee y su grupo investigaron redes nanotubulares de carbón como electrodos transparentes flexibles para celdas solares orgánicas de película delgada.^{3,4}

Los actuales electrodos transparentes de película delgada utilizan materiales tales como el ITO que tiene disponibilidad limitada, son relativamente quebradizos, requieren de vacío y calor para su procesamiento, padecen disgregación laminar y problemas de compatibilidad química, y son relativamente costosos.

El material ideal de electrodo transparente debería tener alta conductividad laminar y ser superior al 90% de

transparencia, estar hecho de materiales que sean abundantes y no tóxicos, ser flexibles y tener excelente adhesión, y ser económicamente procesables de manera que sea compatible con materiales orgánicos. Las redes nanotubulares de carbón tienen el potencial para ser significativamente superiores en rendimiento, así como también el de ser menos costosas que el ITO.

Los resultados experimentales preliminares con redes nanotubulares de carbón son prometedores. En el área de flexibilidad y adhesión, los electrodos de redes nanotubulares de carbón claramente superan los ITO.

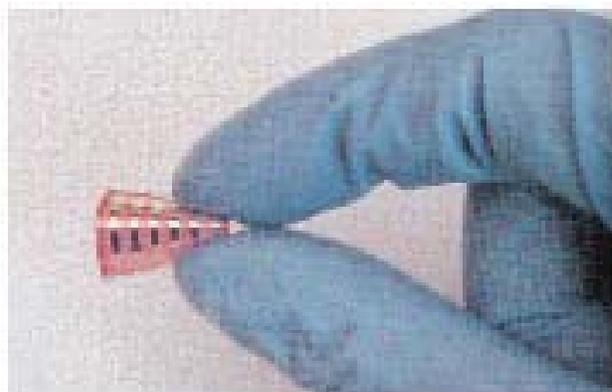


Figura 6. Esta celda solar de película delgada flexible contiene una capa activa semiconductor de polímero y un electrodo transparente nanotubular reticulado de carbón.

³ M. Topinka et al [Feb. 24, 2007]. Carbon nanotubes electrodes for solar cells. SPRC Workshop: Solar Cell Technology Options: Paths to Lower \$ per Watt, Stanford University, Stanford, Calif.

⁴ M.W. Rowell et al [June 5, 2006]. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *APPL PHYS LETT*, 233506.

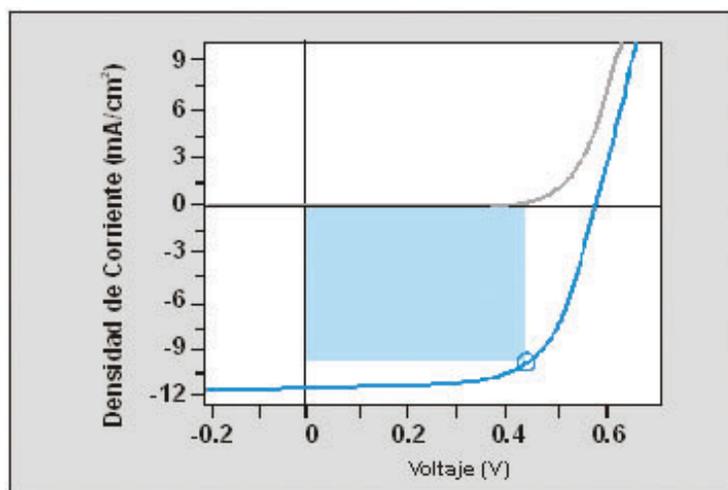


Figura 7. La curva superior muestra la característica I-V de una celda solar construida de una mezcla de polímeros semiconductores, medidas en la oscuridad. La curva inferior muestra las características I-V cuando la celda solar está iluminada con irradiación solar estándar. El círculo abierto muestra el punto de máxima potencia, y el rectángulo oscurecido representa el factor de refuerzo.

Las celdas solares sobre sustratos poliméricos flexibles pueden alcanzar 5 mm de curvatura sin degradación utilizando electrodos nanotubulares de carbono, mientras que celdas solares que utilizaron electrodos ITO fueron destruidos con este radio de curvatura. Los resultados sobre eficiencia también son prometedores, con las primeras celdas solares nanotubulares de carbón se obtuvo un 2,5% de eficiencia, al contrario del 3,0% logrado para las celdas solares ITO. La Figura 6 muestra un ejemplo de una celda solar flexible nanotubular de carbono fabricada por el grupo de McGehee.

Las celdas solares poliméricas orgánicas más eficientes que han sido producidas por este grupo utilizan una mezcla de polímeros semiconductores con diferentes tolerancias.

La Figura 7 muestra las características I-V (corriente-voltaje) para una de dichas celdas. Esta celda logró una eficiencia de 4.33 por ciento en el punto de máxima potencia con un factor de refuerzo de 65 por ciento. El grupo está usando difracción de rayos X, espectroscopia, conduciendo microscopia de fuerza atómica y transportando mediciones acopladas con dispositivos de simulación numéricas para un mejor entendimiento de los límites de eficiencia de este dispositivo.

Parte II

La primera parte de este artículo (...) introdujo la necesidad de la construcción de celdas solares de película delgada orgánicas, flexibles y de bajo costo basada en

numerosos procesos y de fácil aplicación sobre materiales orgánicos. Este incluyó una tutoría sobre cómo trabajar en celdas solares de película delgada orgánica y cómo debe medirse su rendimiento, y concluyó con una descripción de la investigación sobre celdas solares poliméricas que están siendo construidas en la Universidad de Stanford por el grupo que dirige Michael McGehee.

Aunque extremadamente sencilla en el concepto, la producción de dispositivos exitosos para celdas solares fotovoltaicas para la producción de energía requerirá la optimización de muchos parámetros diferentes incluyendo propiedades de los materiales donantes de electrones, configuración de los electrodos, mecánica del sustrato y métodos de fabricación. Un acercamiento multidisciplinario será exigente para lograr el rendimiento necesario y mejoras en los costos. El progreso depende de la estrecha colaboración de investigadores talentosos con una amplia gama de habilidades que cubra una multitud de disciplinas, desde la química sintética a la ingeniería química de ciencia de materiales para la caracterización de materiales usuales en el diseño de dispositivos fotónicos. En el Centro de Investigación en Fotónica en Stanford, tales colaboraciones tienen lugar.

Celdas orgánicas de pequeñas moléculas

Por ejemplo, el Profesor Peter Peumans del departamento de ingeniería eléctrica en la Universidad de Stanford tiene

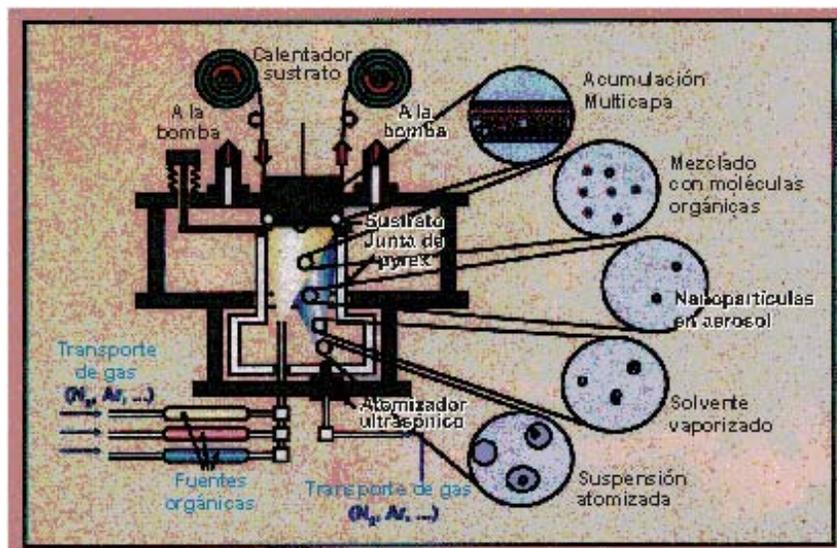


Figura 8. En el método de recubrimiento por enrollamiento para la producción de celdas solares de moléculas pequeñas, el cilindro en la parte superior continuamente está entregando una hoja de material flexible de sustrato. La lámina pasa a través de un sello a la cámara de vacío, donde es calentada y bombardeada con una mezcla controlada de fuentes de gas orgánico y nanopartículas de metal para formar la estructura multicapa deseada. La lámina recubierta pasa luego a través de otro sello y es recolectada por un cilindro en la parte superior derecha. Los diagramas a la derecha que están en un círculo muestran las diversas etapas en la preparación de la mezcla de nanopartículas orgánicas gas/metal.

gran experiencia en componentes ópticos y materiales que provienen de sus investigaciones en la Universidad de Princeton, desarrolladas para la obtención de su doctorado en ingeniería eléctrica. En Stanford, él ha estado liderando un esfuerzo investigativo para construir celdas solares eficientes basadas en materiales de bajo peso molecular^{5, 6, 7}.

Hay cierta cantidad de materiales elegidos para moléculas absorbentes donantes de electrones, principalmente pigmentos que han sido desarrollados para suministrar colores en aplicaciones industriales. Estos pigmentos son estables, abundantes, de bajo costo, no son tóxicos y fácilmente obtenibles en gran cantidad. Igualmente, existe una gran variedad de materiales donantes y receptores de electrones de bajo peso molecular que se obtienen fácilmente. La mayor ventaja de estos materiales de moléculas pequeñas comparada con polímeros de gran tamaño molecular es que la sublimación en el vacío puede utilizarse para formar unas bien controladas películas delgadas amorfas o policristalinas sobre sustratos poliméricos

flexibles. Como resultado de esto, ellos pueden ser usados para fabricar dispositivos complejos de multicapas, y no hay necesidad de hacer moléculas solubles. Más aún, estos son fácilmente refinados.

Peumans está desarrollando una técnica de enrollamiento de bajo costo para hacer recubrimientos al vacío que puedan ser utilizados para producir estas celdas solares (Figura 8).

Técnicas similares han sido altamente desarrolladas en la industria de empaques de alimentos- por ejemplo, barreras de capas húmedas de aluminio aplicadas sobre contenedores de plástico para papas fritas. El equipo de recubrimiento ha sido calculado para que pueda cubrir rollos de 4 m de ancho a una razón de 100 m/min., que proporciona un rendimiento de 240 000 metros cuadrados por hora. Se considera probado que las celdas solares orgánicas pueden ser manufacturadas con el mismo procedimiento, teniendo en cuenta los resultados de las investigaciones, y si el 10% de eficiencia puede lograrse para las celdas solares utilizando este

⁵ P. Peumans (Feb. 24, 2007). Small molecular weight organic solar cells. SPRC workshop: Solar Cell Technology Options: Paths to lower \$ per watt, Stanford University, Stanford, Calif.

⁶ P. Peumans et al (Sept. 11, 2003). Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, *NATURE*, pp. 158-162.

⁷ P. Peumans and S.R. Forrest (Nov. 1, 2004). Separation of geminate charge pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids. *CHEM. PHYS. LETT.* Vol. 398, pp. 27-31.

método, 100 de tales máquinas de recubrimiento podrían satisfacer la actual demanda mundial.

Un método alternativo de fabricación es la deposición orgánica en la fase de vapor⁸. Aquí los componentes orgánicos precursores son llevados por un gas inerte transportador dentro de una región donde van a ser disgregados por calor o por bombardeo plasmático para formar las moléculas que van a ser depositadas. Este método permite un buen espesor y control de sustancias dopantes, elimina recubrimientos inoperantes sobre las paredes de la cámara y permite la fabricación de dispositivos complejos de multicapas.

Una pregunta central que Peumans enfrenta en su investigación más reciente es cómo los electrones, huecos y excitones interactúan en un dispositivo geométrico nanoescalar requerido para la operación eficiente de la celda solar. Una conexión entre el grado de orden de empaquetamiento molecular y la longitud de difusión de los excitones también fue demostrada recientemente por el equipo de Peumans. La Figura 9 muestra algunos de los resultados de modelación para celdas solares con nanoestructuras diferentes.

Recientemente, Peumans y su grupo utilizaron nanopartículas metálicas para obtener mejoramiento plasmónico de celdas solares orgánicas de moléculas pequeñas^{9, 10}.

La Figura 10 muestra la estructura de una de las celdas experimentales.

Dicha ventaja es el resultado de efectos plasmónicos que fueron observados cuando se introdujeron nanopartículas tanto de oro como de plata cerca de la región de juntura entre los materiales donante y receptor. Estos efectos plasmónicos producen un incremento en la absorción óptica que es confinada en una región de ~10 nm cerca de las nanopartículas metálicas.

Colocando las nanopartículas en la región de juntura, este incremento en la absorción óptica produce una alta densidad de excitones en la región crítica dentro de una longitud de

difusión de la juntura, lo que da como resultado una colección más eficiente. En los experimentos, se observó un aumento del 50 por ciento en la eficiencia de la celda solar mediante la impregnación de nanovaritas aislantes recubiertas de oro y de nanoesferas cerca de la interface donante-receptor.

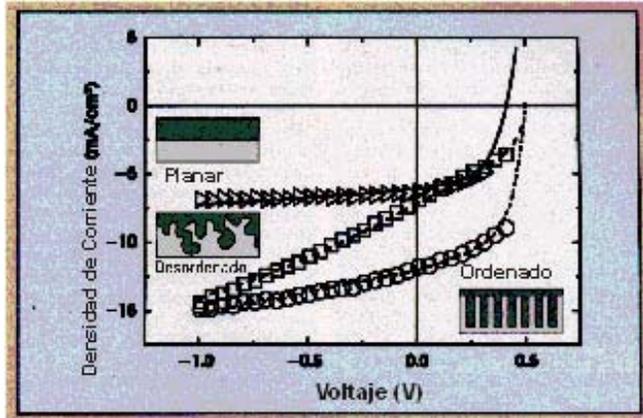


Figura 9. Estas curvas teóricas y experimentales de corriente I contra voltaje V (I - V) comparan el rendimiento de celdas solares con las laminas (como en la Figura 1), desordenadas (como en la Figura 5) y ordenadas (como en la Figura 2) nanoestructuras heterogéneas enterradas. La nanoestructura ordenada tiene el más alto rendimiento. La nanoestructura desordenada satisface levemente la nanoestructura laminar pero no satisface la nanoestructura ordenada debido a que no todos los portadores tienen paso directo a los electrodos.



Figura 10. Las nanopartículas metálicas mejoran el rendimiento de la celda solar debido al incremento de la absorción óptica- y de esto la creación de excitones- en la vecindad de la interface donante-receptor.

⁸ M. Shtein et al (April 1, 2003). Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition. *J. APPL. PHYS*, Vol. 93, pp. 4005-4016.

⁹ P. Peumans (2006). Metal nanostructure enhanced organic solar cells. Electronic Materials Conference, University Park, Pa., June 28-30.

¹⁰ J.Y. Lee et al (Feb.24,2007). Plasmonic enhancement of organic photovoltaic cells. SPRC Workshop: Solar cell technology options: Paths to lower \$ per watt, Stanford University, Stanford, Calif.

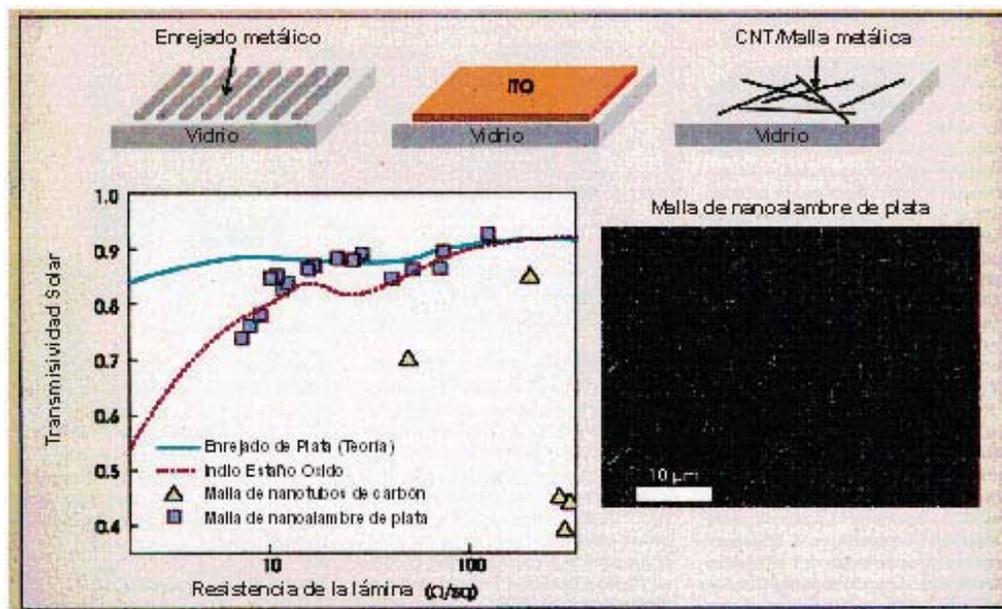


Figura 11. El gráfico es una comparación de materiales de electrodo transparente de rejilla metálica, ITO (indio- estaño-óxido), mallas de nanotubo de carbón (CNT) y malla de nanoalambre metálico (NW).

Otra aplicación de las nanoestructuras metálicas fue desarrollada recientemente por el grupo de Peumans en colaboración con el grupo del profesor Yi Cui en el Departamento de Ingeniería y Ciencia de Materiales. Este equipo demostró que la solución procesando mallas aleatorias de nanoalambres metálicos puede formar electrodos transparentes con un rendimiento que es equivalente al de las películas indio- estaño- óxido (Figura 11).

Este es un paso importante hacia la rebaja de los costos de grandes áreas de celdas solares, debido a que las películas rociadas de óxido-metal tales como el indio-estaño- óxido son probablemente muy costosas para celdas solares prácticas. Los electrodos híbridos de malla transparente que combinan nanoalambres metálicos y nanotubos de carbón descritos en la Parte 1 de este artículo, ocasionalmente pueden ofrecer rendimientos superiores con un significativo costo reducido.

Materiales orgánicos para las celdas solares

La profesora Zhenan Bao trae un conjunto de perspectivas y habilidades diferentes para la pesquisa en celdas solares con su trayectoria en química orgánica sintética. Bao es un miembro de la facultad en el departamento de ingeniería química y tiene un doctorado en química de la Universidad de Chicago. Después de su graduación, ella empleó ocho años en la industria trabajando en los laboratorios Bell desarrollando dispositivos electrónicos flexibles utilizando polímeros y materiales orgánicos. En Stanford, además de estudiar la electrónica flexible, ella lanzó recientemente un programa de investigación dirigido a nuevos materiales orgánicos para celdas solares que aumenta su especialización y experiencia de grupo con el desarrollo de nuevos materiales orgánicos para la electrónica.^{11-14.}

Esta es una gran oportunidad de exploración para la síntesis y caracterización de materiales orgánicos

¹¹ M.L. Tang et al (Feb. 24, 2007). New organic materials for solar cells. SPRC workshop: Solar cell technology options: Paths to lower \$ per watt, Stanford University, Stanford, Calif., Feb 24.

¹² M.L. Tang et al (Dec. 20, 2006). High-performance organic semiconductors: Asymmetric linear acenes containing sulphur. *J AM CHEM SOC*, Vol. 128, pp. 16002-16003.

¹³ T. Okamoto and Z. Bao (Aug. 29, 2007). Síntesis of solution-soluble-pentacene-containing conjugated copolymers. *J AM CHEM SOC*, Vol. 129, pp. 10308-10309.

¹⁴ T. Okamoto et al (October 2007). Synthesis, characterization, and field-effect transistor performance of pentacene derivatives. *ADV MATER*, Vol. 19, pp. 3381-3384.

completamente nuevos para celdas solares. Estos nuevos materiales podrían suministrar tolerancias ajustables y otras propiedades optoelectrónicas manteniendo siempre altos coeficientes de absorción, buenas propiedades mecánicas y excelentes condiciones de fabricación de la solución. Otro objetivo son ciertas propiedades adicionales para materiales orgánicos donantes tales como gran movilidad, baja tolerancia para ajustar el espectro de emisión solar (en la banda de 1.2 a 1.7 eV), larga longitud de difusión para el excitón y absorción de múltiples fotones de baja energía para producir un excitón simple de más alta energía.

Motivada por la alta movilidad de los portadores, por la absorción a relativamente largas longitud de onda y por las largas longitudes de difusión del excitón que han sido observadas para materiales orgánicos en el pentaceno, Bao y su grupo han sintetizado un gran número de derivados del pentaceno y tiofeno. La porción superior de la Figura 12 muestra cuatro de estas nuevas moléculas donantes. La estructura básica del pentaceno es un hidrocarburo lineal con cinco anillos de benceno contiguos fusionados entre sí.

Bao y su grupo han medido el rendimiento de estos nuevos materiales donantes de electrones en estructuras de celdas solares similares a la que se mostró en la Figura 1. Las características de los nuevos materiales donantes de electrones fueron comparados con las presentadas por el pentaceno como fundamento y se obtuvieron prometedores resultados con el tretaceno [2,3-b] tiofeno [ThioT]. Este material mostró una eficiencia comparable a la del pentaceno, aún siendo su tolerancia tan grande como de 0.2 eV. Una tendencia interesante es que el rendimiento de la celda solar mejora con el templado a elevadas temperaturas. El trabajo futuro demostrará las relaciones de eficiencia de la estructura cuántica con familias más grandes de derivados del pentaceno.

Adicionalmente, una solución procesable de pentaceno que contiene polímeros ha sido sintetizada y podría hacer posible la fabricación de celdas solares por recubrimiento de solución o por métodos de impresión. La parte inferior de la Figura 12 muestra uno de estos nuevos polímeros.

Junto con la colaboración industrial, el equipo de Bao está trabajando con el grupo de Peuman para explorar nuevos materiales con bandas de tolerancia óptimas, niveles de energía, movilidad de portadores y longitudes de difusión del excitón para ser utilizadas en celdas solares orgánicas de multiunión.

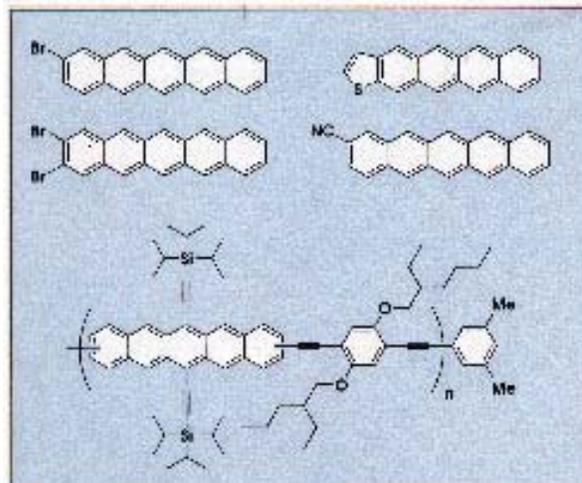


Figura 12. Las cuatro moléculas superiores que aquí se muestran son derivados del pentaceno y tiofeno con propiedades alteradas tales como la brecha de energía, coeficiente de absorción, longitudes de difusión del excitón, movilidad de portadores y solubilidad. La molécula de la parte inferior de la figura es un pentaceno polimérico que muestra las ventajas del pentaceno para celdas solares, pero debido a que éste es un polímero, es una solución procesable y permite la fabricación de la celda solar por recubrimiento de solución o por métodos de impresión.

Tales celdas de multiunión mejoran drásticamente la eficiencia de las celdas solares orgánicas, y en principio, es posible obtener eficiencias similares o mejores que las del silicón cristalino. Debido a que muchos de los materiales interesantes nunca se disuelven ni subliman, se están desarrollando nuevos métodos de procesamiento de películas delgadas.

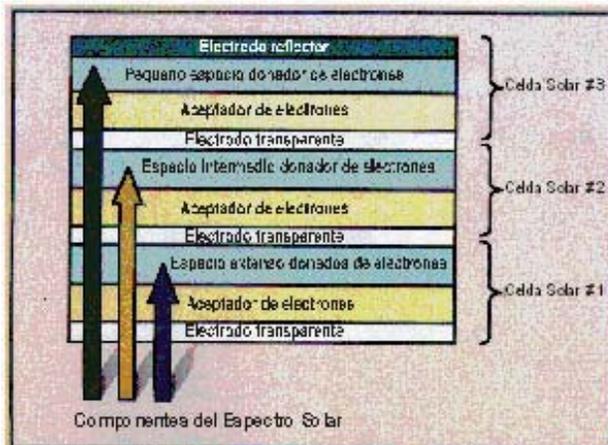


Figura 13. Diversas porciones del espectro solar son absorbidas en una banda de valores en una celda solar orgánica de multiunión.

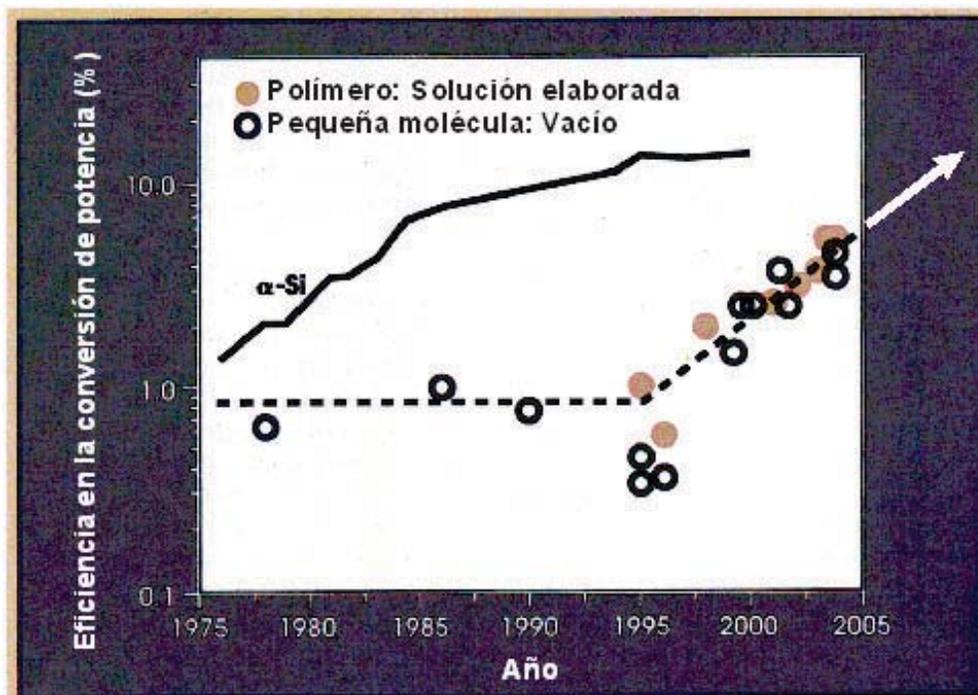


Figura 14. El mejoramiento en las eficiencias de conversión de potencia de celdas solares orgánicas de película delgada ha sido asombroso durante la década pasada. La información *α-Si* es de C. Wronski. Los datos tomados en $\sim AM$ 1.5 100 mW/cm^2 .

La producción de nuevos materiales orgánicos con bandas de tolerancia a diversas energías que corresponden a los componentes del espectro solar es crítica para celdas solares orgánicas de multiunión que conviertan eficientemente la luz solar en potencia eléctrica.

Como se muestra esquemáticamente en la Figura 13 tal celda de multiunión puede ser fabricada como un apilamiento de celdas solares orgánicas de película delgada, cada una hecha con un material absorbente de luz donante de electrones con una banda de tolerancia diferente. La luz solar incidente golpea primero sobre la celda No. 1, que contiene la más alta banda de tolerancia de material donante de electrones.

Los fotones solares más energéticos (flecha azul) son absorbidos y convertidos en corriente en la celda No.1, mientras que los fotones de mediana energía (flecha amarilla) y los fotones de baja energía (flecha roja) pasan al través sin ser atenuados. La luz remanente golpea sobre la celda No.2 – la cual tiene un material de banda de separación intermedia – y los fotones de energía media son absorbidos y convertidos en corriente.

Finalmente, los fotones de baja energía son absorbidos y convertidos a corriente en la celda No.3. Además de convertir aproximadamente todos los componentes del espectro solar en corriente, los fotones de más alta energía producen una alta salida de voltaje debido a que ellos estimulan una energía mayor del excitón. La misma densidad de corriente fluye a través de cada una de las celdas. El voltaje de salida del dispositivo multiunión es la suma de los voltajes producidos por cada una de las celdas.

Futuro desarrollo

Desde 1995, el esfuerzo mundial para mejorar la eficiencia de las celdas solares orgánicas de película delgada ha tenido considerable avance. La Figura 14 muestra las eficacias que han sido logradas tanto para las celdas solares poliméricas y las celdas solares de moléculas pequeñas.

La extrapolación de la tendencia lineal muestra que las celdas solares orgánicas vienen a ser probablemente competitivas con las celdas solares de silicón amorfo en la eficiencia de conversión de potencia.

Para las celdas solares de base polimérica, el avance depende de la síntesis de polímeros semiconductores orgánicos con menores tolerancias, en el descubrimiento de mecanismos de transferencia de energía que pueden ser utilizados para dirigir los excitones a la interface de más de 20 nm de separación, sobre el desarrollo de métodos para labrar agujeros de 20 nm de ancho con paredes rectas que son 200 nm de profundidad en un semiconductor receptor de electrones y sobre un mejor control de la interface entre el donador y el receptor. Además, para acercarse al 20% de eficiencia más probable se requerirán celdas de multiuniones compuestas de materiales con variedad de bandas de separación.

Para celdas solares basadas en moléculas pequeñas, el progreso continuo depende de la síntesis de nuevas moléculas donantes de electrones con intensas bandas de absorción tanto en longitudes de onda corta como en longitudes de onda largas, con el mejor entendimiento de dopajes y contactos, sobre interfaces nanoestructuradas entre el donante y el receptor y sobre la preparación de nanoestructuras metálicas para reforzar la absorción óptica cerca de la interface. Como en el caso de celdas de base polimérica, se necesitarán celdas de multiuniones compuestas de materiales con variación de bandas de tolerancia para aproximarse al 20% de eficiencia.

Reconocimientos

El trabajo de Michael D. McGehee está patrocinado por el Proyecto sobre Clima Global y Energía, por el Departamento de Energía de los Estados Unidos y por el Centro de la Fundación para la Ciencia Nacional para Ensamblajes Macromoleculares e Interfaces Poliméricas.

El trabajo de Peumans fue patrocinado por la Fundación Nacional de Ciencia, el Proyecto de Energía y Cambio Global en Stanford, Corporación BASF, La Oficina de la Fuerza Aérea para la Investigación Científica, Corporación de Materiales Aplicados, y el Departamento de Energía de US. El trabajo de Bao fue apoyado por el Proyecto de Energía y Clima Global y por la Oficina de la Fuerza Aérea para la Investigación Científica.

Diccionario de términos

Airgap: Intervalo o abertura entre dos láminas.

Backward biased diode: Diodo polarizado en sentido inverso.

Bandgap: diferencia de energía entre las bandas de valencia y de conducción de materiales semiconductores.

Excitón: electrón ligado a un ión positivo al que le falta un electrón. Fue descubierto por Gregory Wannier en 1937.

Factor de refuerzo: relación entre la máxima potencia ($V_{\max} \times J_{\max \text{ pot}}$) dividida por la corriente de corto circuito (I_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) en la densidad de corriente de luz-voltaje (J-V) característica de celdas solares; característica clave para evaluar el rendimiento de una celda.

Forward bias: (diodos y transistores). Polarización directa (en sentido directo). Tensión aplicada a una unión **pn** en el sentido que da lugar a una fuerte corriente.

ITO: Indio, Tin (estaño), oxígeno: contacto eléctrico transparente.

Nanotubo: conductos de 50 y 100 nm

Referentes Bibliográficos

J.Y. Lee et al (Feb.24,2007). Plasmonic enhancement of organic photovoltaic cells. SPRC Workshop: Solar cell technology options: Paths to lower \$ per watt, Stanford University, Stanford, Calif.

K.M. Coakly and M.D. McGehee [Nov. 16, 2004]. Conjugated polymer photovoltaic cells. *CHEM MATER*. Pp. 4533-4542.

M.D. McGehee et al [Feb. 24, 2007]. Improving organic solar cells. SPRC Workshop:Solar Cell Technology Options: Paths to Lower \$ per Watt, Stanford University, Stanford, Calif.

M. Topinka et al [Feb. 24, 2007]. Carbon nanotubes electrodes for solar cells. SPRC Workshop:Solar Cell Technology Options: Paths to Lower \$ per Watt, Stanford University, Stanford, Calif.

M.W. Rowell et al [June 5, 2006]. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *APPL PHYS LETT*, 233506.

M. Shtein et al (April 1, 2003). Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition. *J. APPL. PHYS*, Vol. 93, pp. 4005-4016.

M.L. Tang et al (Feb. 24, 2007). New organic materials for solar cells. SPRC workshop: Solar cell technology options: Paths to lower \$ per watt, Stanford University, Stanford, Calif., Feb 24.

M.L. Tang et al (Dec. 20, 2006). High-performance organic semiconductors: Asymmetric linear acenes containing sulphur. *J AM CHEM SOC*, Vol. 128, pp. 16002-16003.

P. Peumans (2006). Metal nanostructure enhanced organic solar cells. Electronic Materials Conference, University Park, Pa., June 28-30.

P. Peumans (Feb. 24, 2007). Small molecular weight organic solar cells. SPRC workshop: Solar Cell Technology Options: Paths to lower \$ per watt, Stanford University, Stanford, Calif.

P. Peumans et al (Sept. 11, 2003). Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, *NATURE*, pp. 158-162.

P. Peumans and S.R. Forrest (Nov. 1, 2004). Separation of geminate charge pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids. *CHEM. PHYS. LETT*. Vol. 398, pp. 27-31.

T. Okamoto and Z. Bao (Aug. 29, 2007). Síntesis of solution-soluble-pentacene-containing conjugated copolymers. *J AM CHEM SOC*, Vol. 129, pp. 10308-10309.

T. Okamoto et al (October 2007). Synthesis, characterization, and field-effect transistor performance of pentacene derivatives. *ADV MATER*, Vol. 19, pp. 3381-3384.