

CELDA SOLARES HÍBRIDAS DE TiO_2 :P3HT. ESTUDIOS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICOS

Fernando Gonzalez¹, Alejandro Koffman Frischknecht² y M. Dolores Perez¹

¹Departamento de Energía Solar, Centro Atómico Constituyentes, CNEA.
Av. General Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina

²Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN,
CONICET, Buenos Aires 1400, Neuquén, 8300, Argentina
E-mail: Fernando.gonzalez11235@gmail.com

Recibido:30-03-17; Aceptado:30-6-17.

RESUMEN.- Las celdas solares híbridas de estado sólido (CSH) son una tecnología prometedora porque aprovechan la alta versatilidad y flexibilidad de los materiales orgánicos, con la robustez y capacidad de diseño tridimensional de los óxidos metálicos mesoporosos. En particular, la fabricación de óxidos mesoporosos (TiO_2) y nanoporos monodispersos de diámetro controlado por combinación de técnicas sol-gel y moldeado supramolecular, es muy conocida. Por parte de los materiales orgánicos, el P3HT es un material polimérico semiconductor de tipo p que se deposita sobre el TiO_2 mediante spin coating. En este proyecto se realizaron distintos dispositivos, con el fin de realizar estudios estructurales, mediante técnicas de SEM y caracterizaciones eléctricas mediante curvas de tensión-corriente y mediciones de Space Charge Limited Current (SCLC). A través de la caracterización eléctrica se obtuvieron parámetros fundamentales como la eficiencia y la movilidad de carga y trampas eléctricas. Se obtuvo una fuerte correlación entre las trampas eléctricas y el desempeño de los dispositivos.

Palabras claves: Celdas solares híbridas, Titania mesoporosa, Optimización de dispositivos, Movilidades electrónicas, Trampas eléctricas.

HYBRID SOLAR CELLS OF TiO_2 : P3HT. STRUCTURAL AND ELECTRONIC STUDIES.

ABSTRACT.- The photovoltaic technology that combines organic and inorganic materials, hybrid solid state solar cells (CSH), is a promising technology since it takes advantage of the high versatility and flexibility of the organic materials, along with sturdiness and tridimensional design ability of the mesoporous metal oxides. The fabrication of mesoporous metal oxides (TiO_2) and monodisperse nanopores by combining sol-gel and supramolecular modeling techniques is well known. On the side of the organic materials layers, P3HT was used (a type p polymer semiconductor) and deposited by spin coating. In this project, different devices were performed in order to determine structural studies by SEM techniques and electrical characterization by current-voltage curves and Space Charge Limited Current (SCLC) measurements. Fundamental parameters such as efficiency, charge mobility and electric traps were obtained by electrical characterization. A strong correlation between electrical traps and performance of the devices was found.

Keywords: hybrid solar cells, mesoporous Titania, optimization devices, electronic mobilities, electronic traps.

1. INTRODUCCION

Las celdas solares basadas en semiconductores orgánicos (SOs) lograron en los últimos años grandes avances, llegando a valores de eficiencia de conversión fotovoltaica superiores al 10% (Green et al., 2014). Los semiconductores orgánicos se pueden fabricar mediante métodos de bajo costo que no involucran altas temperaturas, al mismo tiempo que presentan una gran versatilidad de propiedades mediante la modificación por síntesis química (Scharber et al., 2006). Para poder convertir los fotones absorbidos por un SO en portadores de corriente es necesario la implementación de heterojunturas (HJs), que pueden ser generadas entre un SO y un conductor metálico, dos SOs, o un SO y un

semiconductor inorgánico. Los record de eficiencia se lograron utilizando heterojunturas de dos SOs.

La celda más básica consiste en una heterojuntura plana de dos SOs. Este tipo de dispositivo tiene el inconveniente que el espesor máximo se encuentra limitado por la longitud de difusión de los estados excitados (excitones) lumínicamente. La longitud difusional de los materiales orgánicos en general es muy baja de manera que los excitones generados a una distancia de la HJ mayor a esta longitud decaen al estado fundamental por recombinación antes de contribuir al efecto fotovoltaico. Una de las estrategias para poder crear capas de mayor espesor es a partir de la mezcla de dos SOs, donde se generan múltiples interfaces en lo que se conoce como

heterojuntura distribuída (BHJ, *bulk heterojunction*) (Deibel et al., 2010). En general, para las SO-BHJ, el control de la estructura es relativamente difícil y se define de forma espontánea, lo que conlleva a problemas de reproducibilidad (Yang et al., 2005).

Uno de los caminos más atractivos para realizar estructuras BHJ con geometrías más controladas es utilizando semiconductores inorgánicos, que pueden ser provistos de estructuras nanométricas (McGehee et al., 2009). Estas estructuras son térmicamente estables y robustas mecánicamente, lo cual es una ventaja frente a estructuras generadas a partir de semiconductores orgánicos. Idealmente, este tipo de estructuras debería asegurar un buen desempeño de las celdas; no obstante, las mayores eficiencias están aún por debajo de 5% (Abrusci et al., 2011). Las razones que limitan a estos dispositivos son motivo de estudio, siendo la infiltración del material orgánico y la transferencia de carga en las interfaces los principales focos de discusión (Abrusci et al., 2011; Goh et al., 2007).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Fabricación.

Para la fabricación de las muestras utilizamos ITO (óxido de Indio y Estaño) como sustrato. En este trabajo se utilizaron vidrios recubiertos por ITO adquiridos de *Delta Technologies* de 130nm de espesor y baja Resistividad (~5-15 Ω /sq). Sobre estos sustratos se realizaron distintos tipos de técnicas para generar las películas de Titania. Por un lado, realizamos estructuras sin porosidad, densas (D), para las cuales se preparó una solución de TiCl_4 :Etanol (1:40) y se la depositó sobre el ITO mediante dip coating. Una vez realizada la capa D se la somete a un tratamiento térmico a 60°C durante 30 min, después a 130°C durante otros 30 min, finalmente subiendo en una rampa de 1°C.min⁻¹ hasta alcanzar los 350°C y una vez en esa temperatura se la mantiene durante 120min. En este punto, el film se encuentra en un estado que llamaremos D3. También se sometieron muestras D3 a 500°C durante 60min en este caso las muestras las llamaremos D5. Por otro lado se fabrican las muestras porosas. Para estas, a la solución de TiCl_4 :Etanol se le agregó un surfactante conocido como F127 de manera de llegar a la siguiente proporción 1 $\text{Ti}/40\text{Etanol}/5 \times 10^{-3}$ F127.

Esta nueva solución se depositó por dip coating sobre ITO a una velocidad de 2mm.s⁻¹ y a 50% de humedad relativa. El F127 es un surfactante donde un extremo de la molécula es hidrofóbica y otro hidrofílico. En la solución acuosa, el surfactante se combina de manera de unir sus extremos hidrofóbicos y exponer los hidrofílicos formando las llamadas micelas, que se auto-organizan formando estructuras tridimensionales. Una vez depositadas las películas sobre el ITO se obtienen las capas mesoporosas que llamamos Mp. Luego la muestra Mp se coloca en un recipiente con humedad controlada de 50% durante 24hs. Posteriormente, se las somete a un tratamiento térmico muy similar al de las D pero más lento; 60°C durante 24hs, luego a 130°C durante 24hs y subiendo con una rampa de 1°C.min⁻¹ hasta los 350°C por 120min de manera de carbonizar el surfactante y liberar las micelas generando los poros. Luego de todo este proceso se obtiene una muestra que llamaremos Mp3, en la figura 1 se muestra el proceso sol gel donde las micelas se ordenan a humedad controlada mientras que el TiCl_4 hidroliza formando las paredes de

TiO_2 (en amarillo en la figura). Luego el F127 se elimina por carbonización a 350°C, generando los poros vacíos.

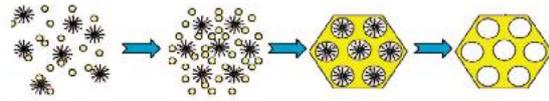


Fig. 1: esquema del proceso de autoensamblado del surfactante por sol-gel

Por último, se somete la Mp3 durante 30min a 550°C, obteniendo lo que llamamos una muestra Mp5. Hasta ahora hemos mencionado cuatro distintos tipos de muestras, pero todas estas son de una sola capa, también se realizaron procesos de bicapa. Estos procesos consisten en realizar capas Mp3 o Mp5 pero en vez de depositarlas sobre el ITO se depositaron sobre muestras D3 o D5. Utilizando así la capa D como capa transportadora de electrones (ETL, *electron transporting layer*) de esta forma tenemos seis posibles combinaciones de BHJ.

Para la deposición del polímero, la titania es sometida a previa limpieza en baño de etanol durante 30 minutos y posterior secado a 130°C por 10 minutos. Luego se sumerge en tolueno durante una noche para asegurar el desplazamiento del agua de adentro de los poros y facilitar la posterior incorporación del colorante polimérico. El P3HT se deposita a partir de una solución de 10 mg/ml en tolueno, sonificada durante 30 minutos para favorecer su disolución. La solución filtrada se deposita sobre el sustrato dentro del *spin coater* y se somete a 60 segundos de espera para permitir la infiltración del polímero y *spin coat* a 3000 rpm durante 60 segundos.

Se realizaron muestras con 1, 2, 3 y 5 depósitos de P3HT, a las que denominamos M1, M2, M3 y M5 respectivamente. Una vez depositado el polímero, las muestras reciben un annealing a 200°C durante 5 minutos. Posteriormente, el polímero remanente en la superficie es lavado con tolueno de manera de exponer los poros parcialmente llenados. El último depósito se deja sin lavar para generar una capa de orgánico como capa de transporte de huecos (HTL, *hole transporting layer*). Asimismo se realizaron muestras con las distintas Titanias, D3Mp5, D3Mp3, D5Mp3, D5Mp5, Mp3 y Mp5, eligiendo el procesamiento de 3 depósitos de polímero (M3) según la optimización de eficiencias previa. El dispositivo se completa por deposición mediante evaporación térmica en vacío de 150 nm de Ag como contacto posterior. En la figura 2 se muestra un esquema de las celdas BHJ que se utilizaron.

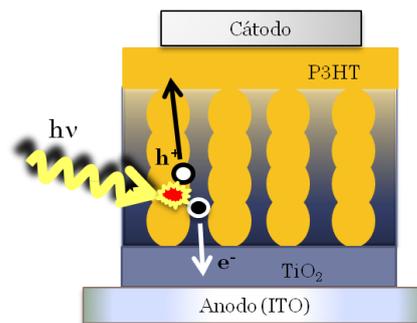


Fig. 2: Esquema de una celda BHJ con Titania bicapa.

2.2 Caracterización eléctrica.

Las mediciones de curva tensión-corriente (I-V) se realizaron con un equipo Keithley 2602 source meter unit. Para las mediciones bajo iluminación se utilizó una lámpara de Xenón como simulador solar, calibrando la potencia a AM1.5 mediante una celda de InGaP (con respuesta espectral muy similar a la celda de estudio) facilitada por el Instituto de Energía Solar de la Universidad Politécnica de Madrid. De las mediciones I-V se obtuvieron los parámetros fundamentales de una celda fotovoltaica: tensión de circuito abierto (V_{oc}), tensión aplicada que produce una densidad de corriente nula en el dispositivo; densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), densidad de corriente cuando $V=0$; eficiencia (η), porcentaje de los fotones absorbidos que contribuyen a la generación de corriente en la polarización de máxima potencia; y el factor de llenado (FF), la relación entre la potencia máxima extraída por el dispositivo y la potencia máxima ideal. En las ecuaciones 1 y 2 se definen estos 2 últimos valores.

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{FF \times J_{sc} V_{oc}}{P_o} \quad (2)$$

Donde P_o es la potencia de la iluminación incidente. En condiciones estándar $P_o = 1 \text{sol}$ (100mW/cm^2). También se realizaron mediciones de *Space Charge Limited Current* (SCLC) siguiendo el modelo desarrollado por Mott-Gruney (Lampert y Mark 1970). Se utilizó la misma fuente de voltaje, pero sin iluminación. De estas mediciones se obtuvieron los parámetros de movilidad de electrones (μ), discriminando entre trampas eléctricas profundas y superficiales (Mott y Davis 1979) y obteniendo el parámetro de trampas asociado (θ) para el último caso. Es bien sabido que la Titania suele tener altas densidades de trampas (Micic et al., 1993; Hoffman y Szczepankiewicz 2002). Esta situación nos impone trabajar a voltajes altos para llegar a regímenes de trampas llenas. Para poder utilizar la ecuación 3 desarrollada en (Lampert y Mark 1970).

$$J = \left(\frac{9}{8}\right) \epsilon \epsilon_0 \mu \left(\frac{V^2}{L^3}\right). \quad (3)$$

Donde ϵ y ϵ_0 son la permitividad relativa y del vacío respectivamente y L la distancia entre cátodo y ánodo. Como los materiales de estudio son muy delgados, someterlos a voltajes tan elevados puede ser sumamente destructivo para las muestras. Teniendo esta situación en cuenta se realizaron barridos incrementando las tensiones de forma paulatina, 0-1v, 0-2v, 0-3v, etc., con el fin de realizar el barrido más amplio no destructivo para la muestra medida. Para las tensiones menores al voltaje de trampas llenas (V_{TFL}) si la muestra presenta trampas superficiales obedecerá la ecuación 4

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3}. \quad (4)$$

Si presenta trampas profundas seguirá la ley de Ohm

$$J = q n_0 \mu \frac{V}{L}. \quad (5)$$

Donde n_0 es la concentración de electrones libres generados por agitación térmica. En la figura 3 se muestra un esquema de una medición de SCLC para los distintos casos.

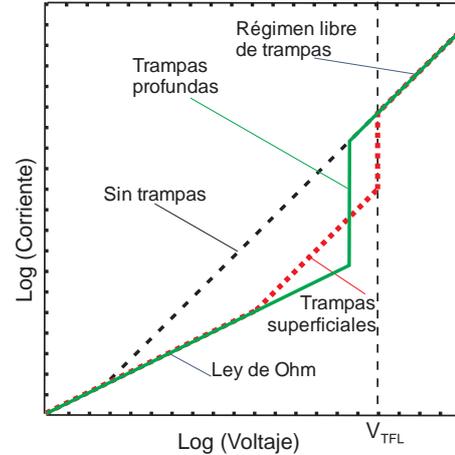


Fig. 3: esquema de una medición de SCLC para los casos libre de trampas, con trampas superficiales y con trampas profundas

2.3 Caracterización estructural

Para observar la estructura de los dispositivos, se realizaron mediciones de SEM de la superficie y del canto de las muestras. Estas medidas se realizaron en el Centro de Microscopía Avanzada (CMA) de la Universidad Nacional de Buenos Aires utilizando un SEM Carl Zeiss NTS – SUPRA 40.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio estructural.

La matriz inorgánica porosa permite maximizar la absorción lumínica manteniendo una buena fotoconversión eléctrica gracias a la reducción de la longitud de difusión que puede recorrer el excitón, debido a la alta superficie interfacial de la heterojuntura I-O. Para ello es necesario que el polímero llene la matriz en la mayor proporción posible. Para evitar que el polímero se aglomere en la superficie y favorecer la penetración del mismo en los poros de la matriz se realiza la limpieza superficial entre depósitos de manera de exponer los poros parcialmente infiltrados. La capa final no se limpia de modo de asegurar una HTL (*hole transporting layer*) que impida el contacto directo de la Titania con el contacto de Ag, en la misma manera que en el lado opuesto, la titania densa actúa como una capa conductora de electrones (ETL – *electron transporting layer*). A partir de mediciones SEM se observan las capas poliméricas sobre la matriz porosa. En la Figura 5 se presentan las imágenes SEM de la superficie superior de las muestras preparadas con distinto número de depósitos de polímero (M1, M2, M3 y M5). Se puede observar que las zonas más claras son similares a la superficie desnuda de TiO2 reportada previamente en la ref. (Violi et al., 2012). En las zonas oscuras se ven algunas fibras que se entrecruzan que se pueden adjudicar al polímero. Esto indica que el cubrimiento de la superficie no es homogéneo o incluso inexistente en algunos sectores. Las muestras M2 y M3 muestran superficies muy similares donde sólo en algunos sectores se ven definidos los poros de la titania, mientras que el polímero se ve bien definido

formando un entramado sobre la muestra. No se logran diferenciar las muestras, lo que podría indicar similares cantidades de polímero en la superficie. En la imagen de la muestra M5 no se pueden definir poros en la superficie mientras que el entramado del polímero es parejo dejando pocos sectores libres de las líneas de polímero. Esto indica que la cantidad de polímero en superficie debe ser mayor que en las otras muestras.

A partir de las imágenes de SEM tomadas sobre la muestra de canto podemos ver las diferentes capas y como se modifican con la cantidad de depósito, ver Figura 5.

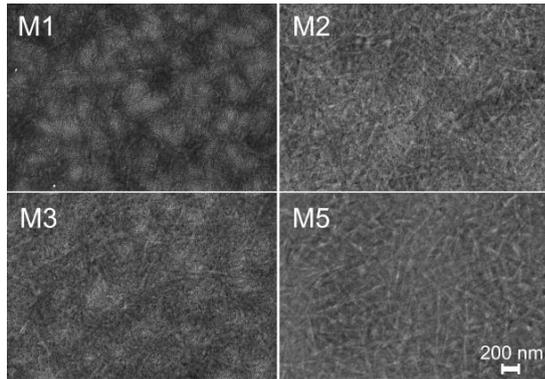


Fig. 4: Imagen SEM de la superficie de las muestras M1, M2, M3 y M5

Mientras que las capas de ITO y TiO₂ denso se pueden distinguir claramente, la capa mesoporosa se encuentra mezclada con el polímero, capa tipo *bulk*. La muestra M1 deja ver en la capa *bulk* poros bien definidos, similares a los presentados en las imágenes SEM de canto en ref. (Violi et al., 2012) correspondientes a la titania vacía. En la superficie se puede distinguir la capa de polímero que cubre la parte superior de la matriz porosa y a su vez se mezcla en parte de la capa *bulk* sugiriendo una baja infiltración. En las muestras M2 y M3 la capa *bulk* presenta los poros cubiertos en todo el alto de la matriz. La capa de polímero superficial tiene un menor espesor que el apreciable en la muestra M1, pero como vimos en la Figura 5 a la vez es más uniforme. Entre las muestras M2 y M3 no se logran percibir grandes diferencias a partir de las imágenes de SEM pero el espesor de la capa *bulk* de M3 es ligeramente mayor. La muestra M5 presenta características similares a las M2 y M3, pero con un espesor mucho mayor de la capa de P3HT. Estos resultados confirman la correcta elección de la estrategia de infiltración del polímero por lavados intermedios que permite la infiltración de los poros hasta su saturación donde continúa creciendo en la superficie.

3.2. Funcionamiento de los dispositivos.

El desempeño de los dispositivos se estudia mediante la medición de densidad de corriente vs. tensión aplicada. En un principio se realizó un estudio de la relación de las capas de polímero (M1, M2, M3, M5) y el desempeño del dispositivo. Para los cuatro casos se utilizó Titania D3Mp5. En la figura 6 se muestran las distintas curvas de tensión corriente. De las mismas se extrajeron los parámetros fundamentales del dispositivo, presentados en la Tabla 1. La eficiencia (η) de los dispositivos aumenta con el número de depósitos, al igual que la tensión de circuito abierto (V_{oc}) que satura en el valor obtenido para M2. La densidad de

corriente de cortocircuito (J_{sc}) se mantiene constante con el segundo depósito, pero aumenta para M3. En M5, la J_{sc} cae por debajo del valor obtenido con un depósito.

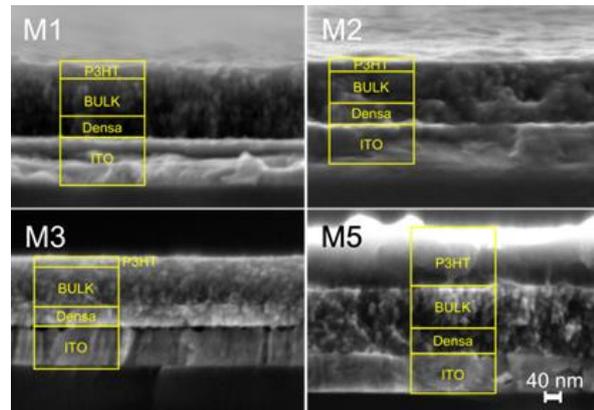


Fig. 5: Imagen SEM de canto de las muestras M1, M2, M3 y M5

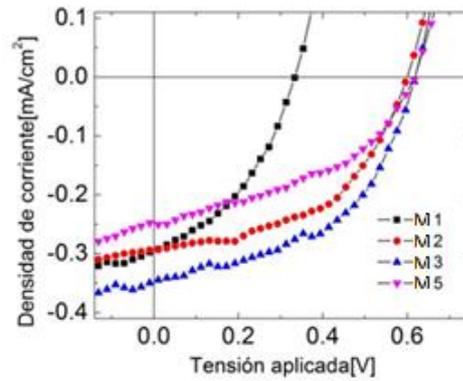


Fig. 6: Curva de densidad de corriente vs tensión aplicada de los dispositivos M1, M2, M3 y M5.

El factor de llenado más alto se obtiene para 2 depósitos pero con un valor cercano al de 3 depósitos, que es el dispositivo más eficiente.

Contrastando los datos de la Tabla 1 con las imágenes de SEM podemos asignar los diferentes fenómenos eléctricos con lo observado en la estructura de las muestras. En M1 observamos una menor infiltración de poros y un pobre cubrimiento en superficie lo que puede estar permitiendo que el electrodo posterior contacte directamente con la Titania. M1 presenta una V_{oc} menor que la de los otros dispositivos, principalmente debido a una recombinación aumentada por la inhomogeneidad del HTL que genera contactos indeseados.

A partir de las imágenes de SEM observamos que el espesor de la capa *bulk* de M3 es mayor que el de M2, lo que indica una mayor cantidad de polímero en la muestra, pero que a su vez se encuentra distribuido dentro de la matriz. Una mayor infiltración dentro de los poros para M3 se refleja en una mayor fotocorriente, 0,35 mA/cm², ya que hay una mayor cantidad de fotones absorbidos que se logran dissociar en portadores de corriente. Para M5 la fotocorriente cae por debajo de la de los otros dispositivos, traducéndose en una caída en la eficiencia. A partir de las imágenes SEM sabemos que en M5 se genera una capa de polímero con un espesor superior a 100 nm, que representa a varias veces las

capas vistas en los otros dispositivos. Esto se debe a que la matriz porosa está saturada y todo el polímero que se incorpora lo hace sobre la titania. El espesor de esta capa puede estar causando que el camino a recorrer por un porcentaje de los huecos fotogenerados sea mayor a su longitud de difusión en el polímero, impidiendo su extracción en el contacto posterior. Así mismo existe una cantidad de excitones generados en el polímero que no logran contribuir a la fotocorriente y al mismo tiempo ocupan orbitales libres donde se da la conducción de los huecos, explicando así el descenso en J_{sc} .

Tabla 1: Parámetros fundamentales de los dispositivos M1, M2, M3 y M5: eficiencia η , factor de llenado FF, densidad de corriente de corto circuito J_{sc} , tensión de circuito abierto V_{oc}

Dispositivo	η [%]	FF [%]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]
M1	0.04	40.00	0.29	0.33
M2	0.09	50.77	0.29	0.60
M3	0.10	49.16	0.35	0.62
M5	0.07	43.32	0.25	0.62

El siguiente estudio consistió en la optimización del tipo de titania. Se realizaron las curvas de tensión vs. corriente para los dispositivos fabricados con las siguientes titanias: D3Mp3, D3Mp5, D5Mp3, D5Mp5, Mp3 y Mp5. En todos los casos, las titanias fueron impregnadas con 3 capas sucesivas de polímero debido a que fue la muestra con eficiencia optimizada (M3 en Figura 6 y Tabla1); en la figura 7 se muestran las curvas tensión-corriente los distintos dispositivos. Por un lado Mp3 y Mp5 rindieron peor tanto en J_{sc} , V_{oc} como en FF, que las D3Mp5 y la D3Mp3 tal como era esperable ya que al agregar la capa D bajo la Mp se observa un ordenamiento de los poros.

Sin embargo, para el caso D5Mp3 la celda mostro un muy bajo FF, J_{sc} , V_{oc} y para D5Mp5 el comportamiento es nulo, es decir que no genera fotocorriente. Este resultado es notable, ya que estudios estructurales previamente realizados (Ianina et al., 2012) indicaron que D5Mp5 es el caso con mayor porosidad accesible y diámetro de poro. Esto apunta a que la D5Mp5 debería ser aquella con mejor respuesta como celda. De la figura 7 se extrajeron los parámetros fundamentales de los distintos dispositivos, presentados en la tabla 2. Estos resultados muestran que hay una fuerte variación del desempeño de los dispositivos, en función de los distintos tratamientos térmicos de las titanias. De la tabla 2 podemos discriminar 3 grupos en función de la eficiencia. Por un lado las más eficientes D3Mp5 y D3Mp3, seguidas de las que poseen eficiencias intermedias Mp3 y Mp5 y las menos eficientes las D5Mp3 y D5Mp5. En estos 3 grupos, la principal diferencia estructural se encuentra en la capa densa, ETL, postulándola como posible responsable de las distintas respuestas fotovoltaicas.

Siendo que los estudios estructurales no pueden explicar este comportamiento, se estudiaron los parámetros eléctricos de las seis distintas titanias sin el polímero.

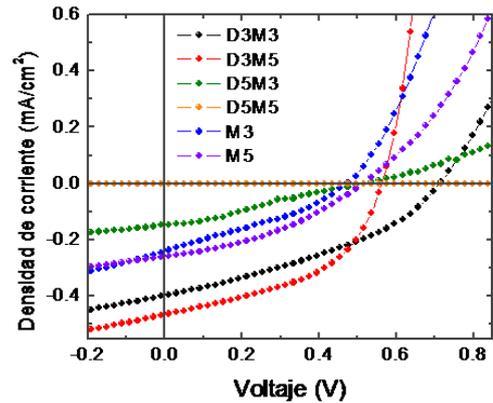


Fig. 7: respuesta de los distintos dispositivos ante una curva tensión-corriente

Tabla 2: Parámetros fundamentales de los dispositivos con distintas Titanias: eficiencia η , factor de llenado FF, densidad de corriente de corto circuito J_{sc} , tensión de circuito abierto V_{oc}

Titania	η [%]	FF [%]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]
Mp3	0.04	32.67	0.24	0.47
Mp5	0.05	36.75	0.26	0.51
D3Mp3	0.10	36.57	0.40	0.71
D3Mp5	0.12	47.57	0.47	0.56
D5Mp3	0.02	26.37	0.16	0.52
D5Mp5	-	-	-	-

3.3. Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se realizó mediante la técnica SCLC, buscando obtener la movilidad de electrones, parámetro fundamental para la caracterización de la celda. Para estas mediciones se utilizó solo el semiconductor tipo n, la titania, garantizando así que las movilidades obtenidas pertenecen a los electrones. Se utilizaron las 6 titanias de interés, en todos los casos sin polímero. En las figuras 8 y 9 se muestran las mediciones obtenidas para los casos D3Mp5 y D5Mp5. Donde se observa que los distintos barridos llegan a distintos voltajes. Debido a los espesores tan delgados, las muestras no soportan tratamientos a altas tensiones de manera que para alcanzar el voltaje más alto no destructivo se realizaron barridos paulatinos incrementando el voltaje máximo como fue explicado en la sección 2.2. En la figura 8 se observa el régimen óhmico a bajas tensiones, seguido del de trampas superficiales (TS) y finalmente el de trampas llenas (TLL).

Por otro lado en la figura 9 solo se observa el óhmico y el TLL, esto implica que la muestra presenta trampas profundas. Se realizaron barridos I-V sobre las 6 muestras, mostrando los resultados en la tabla 3.

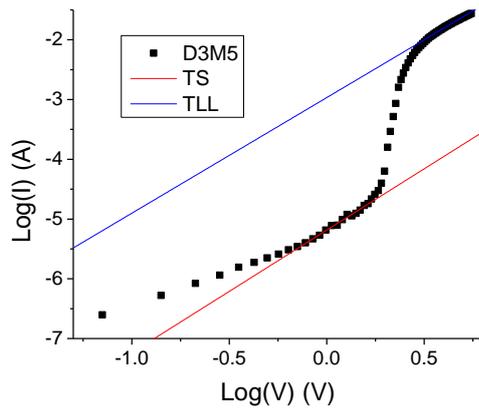


Fig. 8: Barrido I-V en D3Mp5 hasta 5.5V y los ajustes para el régimen de trampas llenas (TLL) y de trampas superficiales (TS).

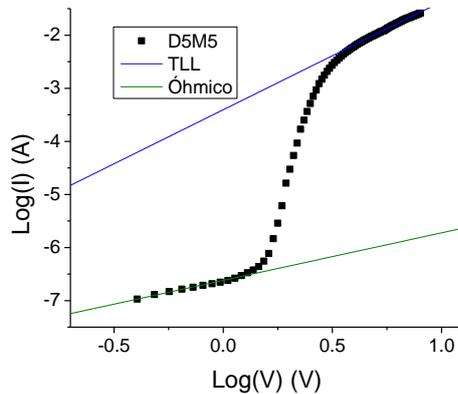


Fig. 9: Barrido I-V en D5Mp5 hasta 8V y los ajustes para el régimen TLL y hmico.

Contrastando los datos de la tabla 3 con la figura 7 podemos entender la relevancia de las trampas en estos materiales. En todos los casos el V_{TFL} resultó mayor al voltaje máximo de trabajo de la celda. Esto implica que las celdas trabajan en el régimen previo al régimen trampas llenas. Para el caso de las trampas superficiales los electrones térmicos no tienen suficiente energía para quedar atrapados, en consecuencia al inyectar carga se genera el exceso de carga es decir se genera la *Space Charge*. Esta favorece la conducción de electrones resultado consistente con el desempeño fotovoltaico de las muestras.

Esta técnica no nos permite independizar la movilidad de la permitividad relativa, siendo este último un parámetro con fuerte dependencia geométrica. Esto implica que no resulta razonable asumir que las 6 muestras tendrán el mismo valor de permitividad ya que como sabemos de estudios anteriores (ianina et al., 2012) las muestras poseen estructuras muy variadas. Para poder obtener los valores de movilidad será necesario obtener primero la permitividad, mediante el uso de otra técnica.

Tabla 3: Parámetros eléctricos obtenidos mediante SCLC para las distintas Titanias: el producto de la movilidad de electrones con permitividad relativa, $\mu\epsilon$; factor de trampas, θ ; voltaje de trampas llenas, V_{TFL} y el tipo de trampa.

Muestra	$\mu\epsilon$ [cm ² /(v.s)]*10 ⁻³	θ [-]*10 ⁻³	V_{TFL} [V]	Tipo de trampa
D3Mp3	7.03	1.69	1.62	Superficial
D3Mp5	14.02	5.97	1.56	Superficial
D5Mp3	7.53	-	2.04	Profunda
D5Mp5	5.09	-	1.72	Profunda
Mp3	9.1	-	2.12	Profunda
Mp5	7.5	-	1.88	Profunda

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron celdas solares híbridas basadas en un sustrato de TiO₂ mesoestructurado cubierto por el polímero P3HT. Se estudió la respuesta del sistema ante la incorporación de diferente número de depósitos del polímero y diferentes tratamientos de TiO₂. La mayor eficiencia obtenida fue del 0,12% con 3 depósitos y usando Titania D3Mp5. De la optimización de la eficiencia de los dispositivos en función de la capa polimérica, se obtuvo que a mayor cantidad de depósitos la matriz porosa se encuentra saturada de polímero, acumulándose el excedente en la superficie. Ocurre una reducción de la fotocorriente, a partir de problemas de transporte ocasionados por la capa de polímero generada. Al mismo tiempo en las mediciones de SEM de M2, M3 y M5 no se presentan poros descubiertos en las cercanías de la capa densa.

Estas imágenes también permiten ver como el sistema se puede saturar con la cantidad de depósitos, generando capas poliméricas superficiales que afectan negativamente al funcionamiento del dispositivo reduciendo la fotocorriente generada por el mismo. Para el caso de la optimización de la capa inorgánica se obtuvo una clara correlación entre la ETL y el desempeño de los dispositivos. Estos fueron separados en tres grupos en función de su eficiencia, de mayor a menor los D3MpX, los MpX y los D5MpX. Siendo los últimos aquellos que estudios anteriores habían presentado mayor porosidad accesible y diámetro de poro. Dado que un estudio estructural no podía explicar este fenómeno se optó por un estudio eléctrico. En éste se estudiaron las distintas titanias mediante SCLC, obteniendo el producto de las movilidades por la permitividad relativa. Así como también se encontraron trampas eléctricas en los materiales con voltajes de llenado superiores al rango de trabajo de las celdas. Este escenario implica que el rol de las trampas es fundamental en el desempeño de los dispositivos. Estas últimas son separables en profundas y superficiales, siendo encontradas las segundas en las D3MpX. Las trampas superficiales permiten la generación de la *Space Charge* que favorece el traslado de carga siendo esto consistente con la mejora en la eficiencia.

5. REFERENCIAS

- Abrusci A, Al-Hashimi M., Ding I.-K., Frey G. L., Heeney M., McGehee M. D., Segal-Peretz T. y Snaith H. J., (2011). Facile infiltration of semiconducting polymer into mesoporous electrodes for hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 8, 3051-3058.
- Deibel C. y Dyakonov, V, (2010.). Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 9, 096401.
- Goh C., McGehee M. D. y Scully S. R., (2007). Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells, *J. Appl. Phys.*, **101**, 11, 114503.
- Green M. A., Dunlop E. D., Emery K., Hishikawa Y., y Warta W., (2014). Solar cell efficiency tables. Version 43. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **22**, 1, 1-9.
- Hoffmann M. R., Szczepankiewicz S. H., Electron Traps and the Stark Effect on Hydroxylated Titania Photocatalysts (2002). *J. Phys. Chem.*
- Lampert M. A., Mark P., (1970). *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York.
- McGehee M. D. (2009). *Nanostructured Organic–Inorganic Hybrid Solar Cells*, MRS Bull., **34**, 2, 95-100.
- Micic O. I., Zhang Y., (1993). *Trapped holes on titania colloids studied by electron paramagnetic resonance*, Phys. Chem.
- Mott N. F., y Davis E. A. (1979). *Electron Processes in Noncrystalline Materials*, UK: Oxford University Press.
- Scharber M. C., Brabec C. J., Denk P., Heeger A. J., Koppe M., Mühlbacher D. y C. Waldauf, (2006). Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.*, **18**, 6, 789-794.
- Violi I. L., Fuertes C., Perez M. D., Soler-Illia G. J. A.A. (2012). Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Thin Films on Transparent Conductive Substrates. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **4**, 4320–4330.
- Violi I. L., Fuertes M. C., Perez M. D., y Soler-Illia G. J. A. A., (2012). Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Thin Films on Transparent Conductive Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 8, 4320-4330.
- Wright M. y Uddin A.,(2012). Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **107**, 87-111.
- Yang F., Forrest S. R. y Shtein M., (2005). Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell. *Nat. Mater.*, **4**, 1, 37-41.