

Relación del espesor de una película P3HT:PCBM con su resistencia característica en estructura fotovoltaica



Colaboración

Mario Espinosa Tlaxcaltecatl; Jacob Javier Vásquez Sanjuan, Universidad Politécnica de Puebla; Svetlana Mansurova, Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica; Irma Lucio Hernandez, Universidad Politécnica de Puebla

RESUMEN: El presente trabajo reporta la estimación de la resistencia típica denominada Resistencia en Serie (R_s), en una estructura fotovoltaica (ITO / P3HT:PCBM / Al) y la relación que se le asocia con el espesor de la película orgánica activa, compuesta por una mezcla 1:1 de poly(3-hexyl thiophene) P3HT y derivado de C60 (PCBM). La R_s de la estructura es obtenida ajustando los parámetros eléctricos del modelo teórico de la celda solar al comportamiento de la curva V-I experimental con iluminación. Los valores estimados de R_s son asociados a un crecimiento del espesor de las películas activas de 50, 100 y 150 nm. Esta relación establece un procedimiento alternativo para la estimación de un parámetro físico de la celda a través de un parámetro eléctrico.

PALABRAS CLAVE: Ajuste teórico, espesor de película, estructura fotovoltaica, parámetros eléctricos, película P3HT:PCBM y resistencia en serie.

ABSTRACT: The present work reports the estimation of the typical resistance denominated Series Resistance (R_s), in a photovoltaic structure (ITO / P3HT:PCBM / Al) and the relation that is associated with the thickness of the active organic film, composed of a 1:1 mixture of poly(3-hexyl thiophene) P3HT and derivative of C60 (PCBM). The R_s of the structure is obtained by adjusting the electrical parameters of the theoretical model of the solar cell to the behavior of the experimental V-I curve with illumination. The estimated values of R_s are associated with a thickness growth of the active films of 50, 100 and 150 nm. This relationship establishes an alternative procedure for estimating a physical parameter of the cell through an electrical parameter.

KEYWORDS: Theoretical adjustment, film thickness, photovoltaic structure, electrical parameters, film P3HT:PCBM and series resistance.

INTRODUCCIÓN

Las celdas solares convierten la luz en energía eléctrica y sus parámetros de desempeño establecen el mecanismo para evaluarlas. Pero para determinar las causas que producen desempeños deficientes como es el caso de celdas solares orgánicas, cuya tecnología de fabricación promete beneficios económicos, es necesario determinar los parámetros eléctricos que la gobiernan. En este sentido la resistencia de la película activa de la celda solar juega un papel de extrema importancia, al definir el comportamiento rectificador del dispositivo. Y aun cuando está definida esta resistencia por diversos factores físicos de la es-

estructura fotovoltaica, el espesor de la película activa es el más importante factor a considerar.

Los parámetros de desempeño de una celda solar son: corriente de circuito cerrado (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF), y a base de estas características se calcula la eficiencia de conversión de potencia (η), que se define como la razón entre potencia eléctrica producida y la energía solar incidente por segundo, estos mismos parámetros son utilizados para caracterizar una celda solar orgánica (1). La forma de obtenerlos es identificando puntos característicos en la curva V-I, como se muestra en la figura 1.

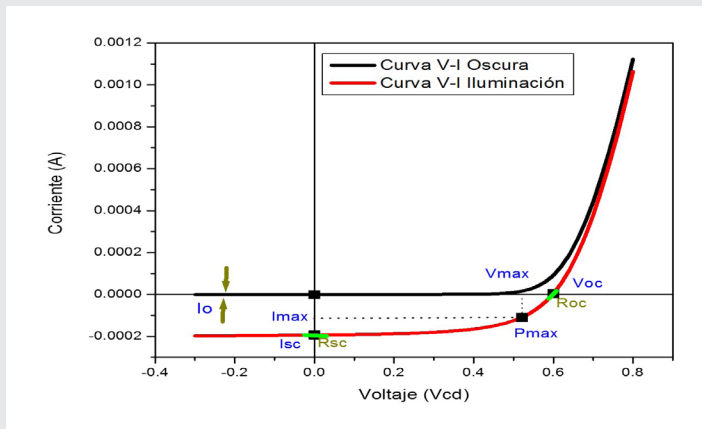


Figura 1. Parámetros característicos identificados en la curva V-I

El punto de máxima transferencia de potencia (P_{max}) identificado con las coordenadas de V_{max} e I_{max} establece el punto de operación ideal de la celda.

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad \text{Ec. (1)}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{Luz}} = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P_{Luz}} \quad \text{Ec (2)}$$

Por otro lado, los parámetros eléctricos de una celda solar son observados en el circuito equivalente propuesto por Möller en 1993 (2) (ver figura 2). El circuito contiene una fuente de corriente como respuesta a iluminación, un diodo que establece el comportamiento no lineal de la celda, una resistencia en paralelo (R_p) asociada con la corriente de fuga o recombinación antes de llegar a los electrodos y una resistencia en serie (R_s) que debe su valor principalmente la resistencia de los electrodos y a la resistencia de la película activa (3,4).

Los efectos de la resistencia en los electrodos no se consideran en este trabajo debido a que es un factor constante en las tres diferentes estructuras

bajo estudio. Donde el análisis de la influencia de los electrodos afecta a otros parámetros de forma significativa, en particular el V_{oc} manifiesta una dependencia lineal con las características físicas del elemento (5).

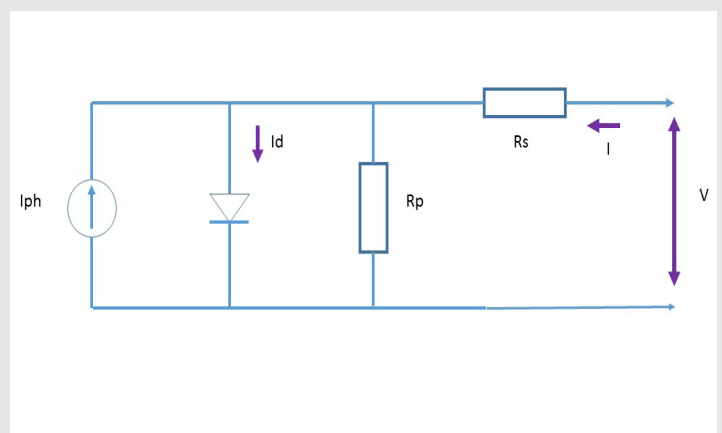


Figura 2. Circuito equivalente de una celda solar con iluminación.

La expresión que permite encontrar la corriente obtenida de la celda solar en esta aproximación es:

$$I(V) = -I_{ph} + I_o \left(\exp \left(\frac{V - IR_s}{\frac{nK_B T}{e}} \right) - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde I_{ph} es la corriente por iluminación, I_o es la corriente de saturación (a voltaje inversos), V es el voltaje de la celda solar, n es el factor de idealidad (con valor de 1 en el caso ideal y mayor a 2 para este tipo de estructuras), K_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta de la celda y e es la carga de electrón. El voltaje térmico $VT = K_B T/e$ normalmente asociado a un valor de 0.025 para temperatura ambiente en la mayoría de semiconductores.

Para finalizar, con el objetivo de establecer el vínculo entre la R_s de la celda solar y los parámetros geométricos de la curva V-I, Muñoz Lasso (6) establece el cálculo de R_s en condiciones de alta iluminación ($> 800 \text{ mW/cm}^2$).

$$R_{oc} = R_s + \frac{nK_B T}{eI_o} \exp \left(\frac{-V_{oc}}{\frac{nK_B T}{e}} \right) \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde el parámetro geométrico R_{oc} representa la pendiente inversa en el punto de circuito abierto (ver figura 1). Este parámetro geométrico R_{oc} es estimado de las dependencias V-I con iluminación. Los demás parámetros (voltaje de circuito abierto V_{oc} , factor de idealidad n y corriente de saturación I_o) de la ecuación 4, se plantea determinarlos con ajuste teórico de los datos experimentales al modelo de corrientes (ecuación 3). Así, después de conocer todos los parámetros necesario, la resistencia R_s puede ser calculada.

MATERIAL Y MÉTODOS

Muestras

Las estructuras fueron fabricadas en la Universidad de Köln Alemania, durante una estancia de investigación, la estructura se muestra en la figura 3. Los electrodos fueron seleccionados para presentar contactos óhmicos, uno de ellos es transparente (ITO, indium tin oxide) para permitir el acceso de luz, con un espesor de 125 nm y 15 Ω de resistencia de hoja (Merck), el otro opaco (Al), el cual es depositado por evaporación con un espesor de 150 nm.

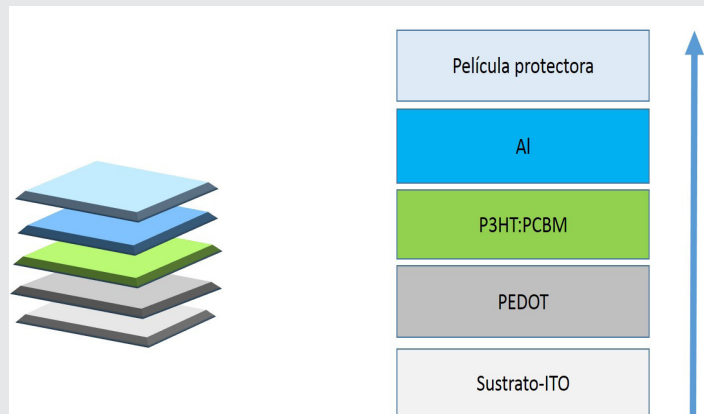


Figura 3. Estructura general de la celda solar orgánica.

El mecanismo de depósito de las películas se hace utilizando un procedimiento de fuerza centrífuga (giros). La primera película depositada sobre el electrodo de ITO es una película de PEDOT (Clevios P VP Al 4083, H.C. Starck), capa comúnmente usada en este tipo de estructuras para permitir la máxima transferencia de energía, por irregularidades entre electrodo y capa activa. El depósito se realiza con un espesor de 36 nm (a 3500 RPM, durante 30 segundos) y aplicando un tratamiento térmico a 120°C por dos minutos.

Las variables del depósito de la película activa P3HT:PCBM son mostradas en la tabla 1. El tratamiento térmico es aplicado a las estructuras fabricadas, debido a que ha demostrado incrementar las características de conductividad y los parámetros de desempeño I_{sc} 10 veces su amplitud y la eficiencia de conversión de potencia hasta un 70% (7), por mejoras en la uniformidad de la morfología de la película. Finalmente, la estructura es sellada con una película de vidrio adherida con pegamento transparente y sometida a 50°C para extender el pagamento en forma uniforme.

Dependencias V-I

Las dependencias V-I fueron tomadas con un simulador Solar Oriel, obtenidas en la Universidad de Köln en Alemania, usando un filtro de AM 1.5, para consideraciones prácticas se utiliza una potencia óptica de 100 mW/cm².

Tabla1. Parámetros de depósito de película activa P3HT:P-CBM

Relación P3HT:PCBM	Velocidad (RPM)	Tiempo (Sec)	Temp.
50 nm 1:1	3000	20	140°C, 5min
100 nm 1:1	700	30	140°C, 5min
150 nm 1:1	400	40	140°C, 5min

RESULTADOS

La figura 4 muestra las dependencias de voltaje – corriente obtenidas de las estructuras ITO / P3HT:P-CBM / Al con tres espesores de película activa, 50, 100 y 150 nm. La potencia de iluminación es de 100 mW / cm². En la tabla 2 se presentan los parámetros de desempeño obtenidos en los puntos de circuito abierto y corto circuito, además utilizando las ecuaciones 1 y 2 se calculan los parámetros de factor de llenado y eficiencia de conversión de potencia.

El área transversal es estimada de uno de los spots de la muestra fabricada. La estructura fotovoltaica contiene 8 spots, uno de ellos funciona como conexión al electrodo ITO y los 7 restantes funcionan como celdas solares con forma circular de 3 mm diámetro.

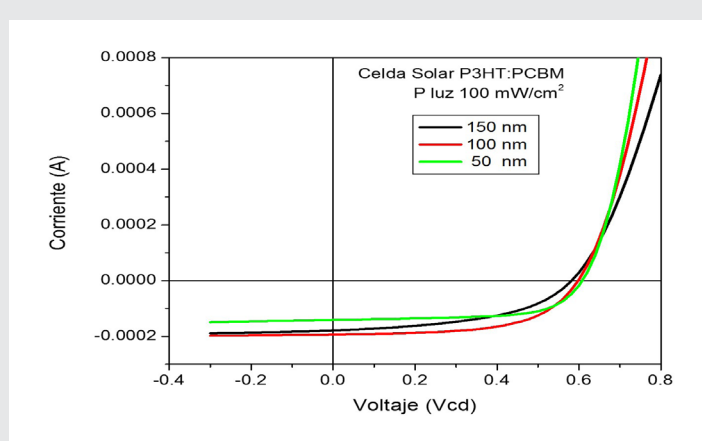


Figura 4. Curvas V-I experimentales de estructuras ITO/ P3HT:PCBM / Al

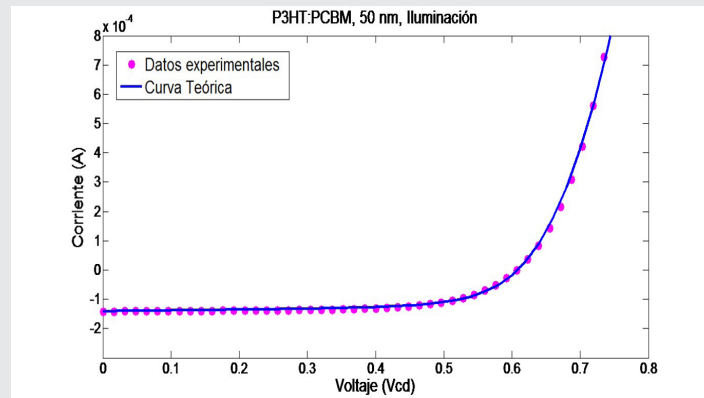
Los resultados de desempeño muestran una baja eficiencia de conversión de potencia, aun cuando los valores de Voc son semejantes a los reportados en celdas solares inorgánicas, pero el deficiente desempeño es debido al disminuido valor de la corriente I_{sc} , que en promedio es 6.5 veces más pequeña que en inorgánicos, aun cuando la intensidad de iluminación en estas estructuras es más grande, con un factor de 10 (8). Aun así, la forma de la curva no se ve tan comprometida por el bajo desempeño del dispositivo como lo demuestra el factor de llenado.

Tabla 2. Parámetros de desempeño de la estructura ITO/P3HT:PCBM /AI

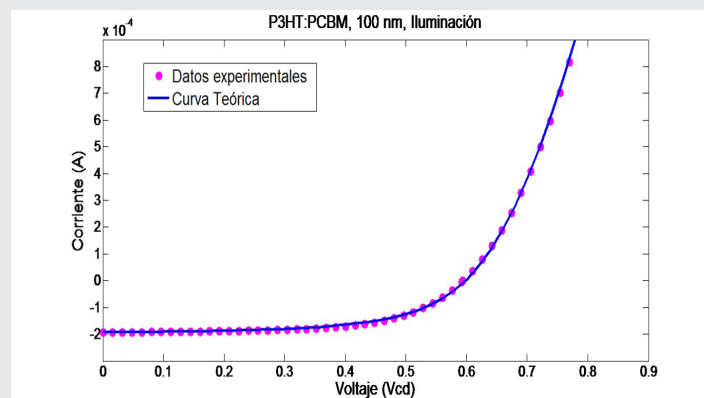
Espesor P3HT:PCBM	Voc (V)	Isc (mA)	FF	η (%)
50 nm	0.6	0.14	0.65	0.70
100 nm	0.6	0.19	0.58	0.86
150 nm	0.58	0.17	0.48	0.70

Tabla 3. Valor de parámetros eléctricos para ajuste de curvas V-I

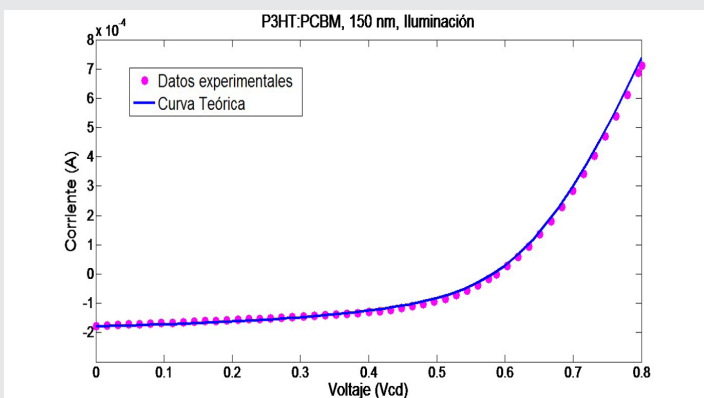
Espesor P3HT:PCBM	R_s Ω	R_p $K\Omega$	I_0 nA	I_{ph} mA	n
50 nm	15	65	8	0.14	2.5
100 nm	64	45	50	0.19	2.9
150 nm	130	10	10	0.17	2.8



a) 50 nm película activa



b) 100 nm película activa



c) 150 nm película activa

Figura 5. Ajuste de curvas V-I experimentales mediante el modelo teórico de celda solar.

Para determinar los parámetros eléctricos de la estructura se realiza un ajuste del modelo teórico de la corriente a los datos experimentales, utilizando la ecuación 3, figura 5. Los parámetros eléctricos completos utilizados en el ajuste se muestran en la tabla 3. Para concluir la estimación de R_s , se utiliza el procedimiento de cálculo de resistencias a altas intensidades de iluminación, ecuación 4. Primero se mide la pendiente inversa en el punto geométrico de circuito abierto para determinar R_{oc} , y después sustituyendo los parámetros restantes encontrados en la tabla 3, es posible calcular los valores de R_s . Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Cálculo de R_s a partir de R_{oc} .

	Estimación experimental	Cálculo
Espesor P3HT:PCBM	R_{oc} (Ω)	R_s (Ω)
50 nm	429	NA
100 nm	444	75
150 nm	682	NA

Los valores de R_s para las estructuras con película activa de 50 y 100 nm no son coherentes a los valores reales de resistencias. La posible explicación está en las condiciones de altas intensidades de iluminación del modelo de la ecuación 4, el cual está planteado para iluminación hasta 8 veces con mayor intensidad. Un caso singular es la estructura con un espesor de 100 nm en la película activa, que presenta un resultado coherente y semejante al encontrado del ajuste. Esto posiblemente debido a una alta concentración del campo de intensidad de iluminación en este específico espesor. Donde las investigaciones reportadas en la literatura (3) demuestran un rango cercano a 100nm con altas concentraciones de campo de iluminación. Por lo tanto, esta muestra cumple con esta condición.

La figura 6 muestra la dependencia del espesor de la película activa en función de la R_s de la estructura

fotovoltaica, donde se observa que existe un crecimiento de la R_s con espesores menores a 100 nm y después un moderado incremento.

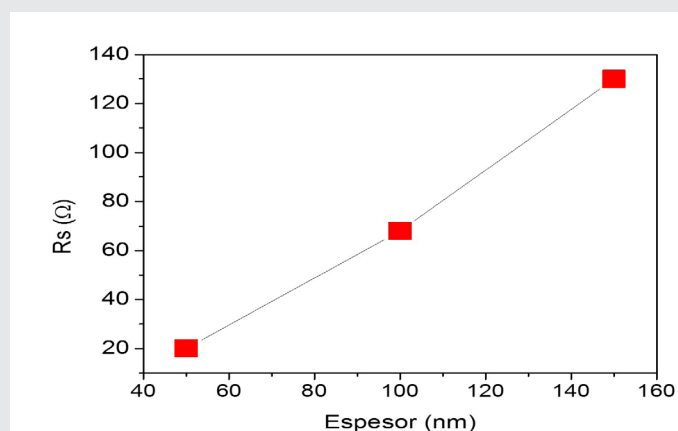


Figura 6. Dependencia de R_s Vs. Espesor de película activa.

CONCLUSIONES

Los parámetros de desempeño de la estructura fotovoltaica muestran que el factor de llenado es similar a lo reportado en celdas solares inorgánicas con valores entre los 0.48 y 0.65, la causa principal de la baja eficiencia de conversión de potencia está presente en la pobre corriente de corto circuito.

La estructura basado en la película activa P3HT:PCBM muestra un comportamiento de R_s creciente con su espesor, con dos pendientes diferentes antes y después de los 100 nm.

La estimación de R_s con un espesor de la película activa de 100 nm es congruente con el método de ajuste por modelo teórico de corriente y por el método de cálculo de R_s a altas intensidades de iluminación, con la consideración de que al espesor de 100 nm existe una alta concentración de intensidad de iluminación en la película activa.

BIBLIOGRAFÍA

[1] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, and Yang Yang. (2005). Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physic*, Vol.98. 4.

[2]. Möller, H.J. (1993). *Semiconductors for Solar Cell*. The Artech House, 587 pp.

[3]. Yang. Shen.(2013). *Investigation of Electrical Properties of P3HT:PCBM Organic Solar Cells*, Thesis P.h. Doctor, University of Virginia. US .29-30 pp.

[4]. Erees Q.B. Macabebe and E. Ernest van Dyk. (2008). Parameter extraction from dark current-voltage. *South African Journal of Science* 104.

[5] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, and M. T. Rispen. (2003). Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene. *Journal of Applied Physics*, Vol 94.

[6] Muñoz Lasso A. (2003). *Modelo circuital de células solares de película delgada*, *Tecnociencia*. Vol.5.

[7] Franz Padinger, Roman S. Rittberger and Ni-yazi S. Sariciftci, (2003). Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* .13. No.2

[8] V. N. Singh and R SPi ngh. (1983). A method for the measurement of solar cell series Resistance. *Journal Phys. D: Appl. Phys*, 16, 1823-1825