

MODELADO DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS DE HETEROJUNTURA DISTRIBUIDA

M. Soldera¹, T. Kirchartz², K. Taretto³.

^{1,3}Fundamentos de Electrónica – Departamento de Electrotecnia – Universidad Nacional del Comahue – CONICET
Buenos Aires 1400 C.P. 8300 – Neuquén

²Institut für Energieforschung (IEF-5) Photovoltaik – Forschungszentrum Jülich –
Leo-Brandt-Straße, 52428 – Jülich, Alemania.
Tel/Fax. 0299 – 4488305 e-mail: msoldera@gmail.com

RESUMEN: Presentamos un modelo para simular el comportamiento de celdas solares orgánicas de heterojuntura distribuida. El modelo tiene en cuenta la presencia de los pares electrón-hueco enlazado como precursores de los portadores libres y el transporte de los excitones fotogenerados. La aplicación del mismo permitió ajustar curvas de tensión-corriente y predecir la dependencia de la fotocorriente en función del espesor de la capa activa para celdas preparadas y medidas por otros autores. Los parámetros relevantes para el ajuste fueron restringidos a tres para mantener la simplicidad del modelo, los cuales son la movilidad de excitones dentro del material absorbente, la densidad efectiva de estados del orbital molecular desocupado más bajo del material absorbente y el ocupado más alto del material aceptor; y la constante de recombinación de los pares electrón-hueco enlazados.

Palabras clave: celdas solares, semiconductores orgánicos, películas delgadas, heteroestructuras, simulación

INTRODUCCIÓN

Las celdas solares orgánicas (CSO) son actualmente de gran interés para la obtención de una tecnología fotovoltaica de bajo costo tanto para aplicaciones de baja como de alta potencia. El principal aspecto que permite reducir los costos son las técnicas de procesamiento basadas en deposiciones con soluciones a bajas temperaturas y sin procesos de alto vacío (Brabec y Durrant, 2008). Estas técnicas de alta productividad dan como resultado celdas con una eficiencia cuántica interna que supera el 70% para longitudes de onda contenidas desde 400 nm (ultravioleta) hasta 600 nm (amarillo-naranja) (Slooff et al., 2007; Kim et al., 2006). Sin embargo aún las mejores CSO tienen eficiencias relativamente bajas del 6% (Park et al., 2009), lo cual impide la producción comercial a gran escala. Los principales limitantes de la eficiencia son la baja movilidad de portadores y la baja absorción en longitudes de onda superiores a los 650 nm (rojo-infrarrojo). Además la degradación propia de los polímeros ante la exposición de la radiación ultravioleta redundante en una vida útil relativamente corta del dispositivo.

La Figura 1 muestra las distintas capas que componen este tipo de celdas, las cuales cumplen una función específica. Sobre el sustrato de vidrio, o bien un polímero flexible, se depositan sucesivamente una película delgada de un óxido transparente conductor como la solución sólida de óxido de indio y óxido de estaño (ITO), luego una capa de poli-3,4-etilenodioxitiofeno dopado con poliestireno ácido sulfónico (PEDOT:PSS) que actúa como barrera de electrones. A continuación se deposita la capa activa que absorbe la radiación y transporta las cargas generadas hacia las capas adyacentes. Esta capa está compuesta por una mezcla íntima de un polímero semiconductor como polianilina, poalicetileno o politiofeno, con un material de mayor afinidad electrónica, típicamente un fullereno o derivado. Dentro de esta mezcla se originan interfaces entre ambos materiales capaces de separar eficientemente los excitones y transportarlos hacia los electrodos. Finalmente se deposita una barrera para huecos y el contacto posterior metálico que también cumple el rol de reflejar hacia la capa activa la porción de la radiación incidente que no fue absorbida. Este tipo de CSO se denomina de heterojuntura distribuida (BHJ, del inglés bulk heterojunction) y debe su nombre a la morfología de la capa activa.

Actualmente la investigación de celdas BHJ se centra en los factores que permitan mejorar la eficiencia, tales como la obtención de nuevos materiales con mejores propiedades ópticas y electrónicas, y el modelado preciso del dispositivo para comprender los procesos físicos que limitan el rendimiento de la celda. Las características de la recombinación de portadores, tanto en el volumen como en las interfaces, y la influencia de la morfología de la capa activa en el desempeño del dispositivo, son algunos de los aspectos que aún se debaten y que necesitan ser modelados en forma analítica o numérica para comprenderlos. Este artículo explica los principios de funcionamiento de estas celdas y se basa en un modelo desarrollado por Kirchartz et al. (2008), el cual incluye como innovación respecto a modelos anteriores (Mihailetchi et al., 2004; Koster et al., 2005) el transporte de excitones fotogenerados hacia las interfaces. Para comprobar la validez del modelo, se ajustaron curvas de tensión-corriente (J-V) utilizando datos experimentales publicados en la literatura variando algunos de los parámetros.

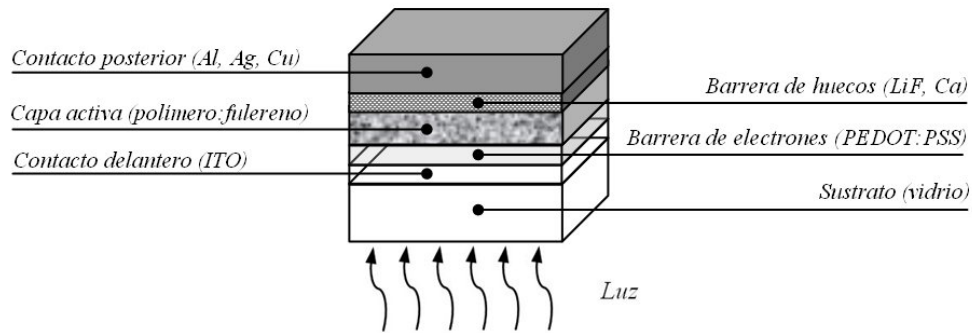


Figura 1: Diagrama descriptivo de las capas que componen una celda BHJ y los materiales típicos.

MODELO FÍSICO

En CSO el proceso de absorción de un fotón y la extracción de un par electrón-hueco consiste en múltiples pasos de transporte y separación mostrados esquemáticamente en la **Figura 2(a)**. En primer lugar, la absorción de un fotón con energía mayor al ancho de la banda prohibida del material absorbente genera un cuanto denominado excitón, el cual está formado por un electrón en el orbital molecular desocupado más bajo del material absorbente ($LUMO_D$) y un hueco en el orbital molecular ocupado más alto del mismo material ($HOMO_D$) atraídos electrostáticamente. Este cuanto, con carga eléctrica nula, solo puede moverse dentro del material por difusión. Si éste alcanza alguna interfaz con el otro material, el electrón y el hueco pueden separarse y situarse en materiales distintos dependiendo de la diferencia de energía de los orbitales moleculares a uno y otro lado de la interfaz. Normalmente, el hueco permanece en el material absorbente, un polímero denominado donador (D), y el electrón es inyectado en el material con mayor afinidad electrónica llamado aceptor (A). Todavía este par electrón-hueco (e/h) a cada lado de la interfaz D-A separado por una distancia a , se encuentra enlazado por fuerzas coulombicas, aunque la presencia del campo eléctrico intrínseco de la celda facilita la disociación de estos cuantos en dos portadores libres que finalmente se trasladarán por difusión y campo eléctrico hacia los contactos de la celda. La figura define a los anchos de la banda prohibida E_{gD} y E_{gA} para cada material como la diferencia entre el $LUMO_{D,A}$ y $HOMO_{D,A}$, respectivamente. Es de notar que típicamente $E_{gD} < E_{gA}$, por lo que la luz solar se absorberá principalmente en el material D.

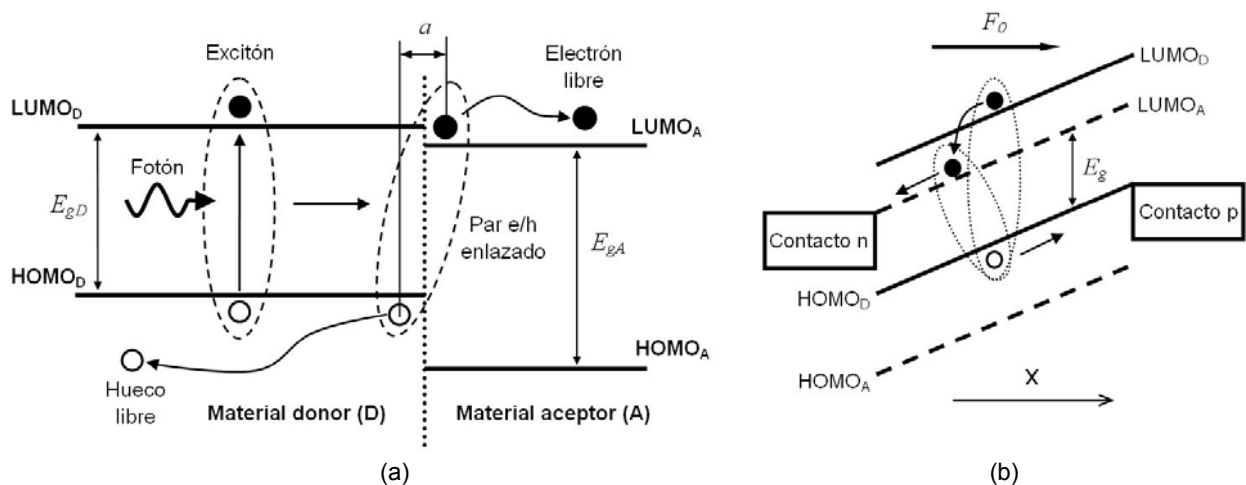


Figura 2: (a) Diagrama esquemático de un proceso de fotogeneración de portadores libres en una CSO. La absorción de un fotón origina un excitón que por difusión alcanza la heterojuntura donde es separado en un par e/h enlazado. Luego el campo eléctrico promueve la separación del par enlazado en portadores libres que finalmente son transportados hacia sus respectivos contactos. (b) Diagrama de bandas equivalente de una celda BHJ. Un excitón fotogenerado es transportado hacia una interfaz D-A donde el electrón es transferido del LUMO del material donador al LUMO del material aceptor. Si el par e/h enlazado es disociado, el electrón y el hueco son portadores libres que por difusión y campo eléctrico se moverán hacia los contactos correspondientes.

La **Figura 2(b)** representa un diagrama de bandas equivalente de la celda BHJ. Como la capa activa de esta celda es una mezcla de los materiales D y A, se considera que las heterojunturas se distribuyen en forma homogénea en toda la película delgada y están separadas por una distancia media w , del orden de 10 nm (Hoppe y Sariciftci, 2005), obtenida según el proceso de mezcla de los materiales durante la preparación. Es por esto que en el diagrama de bandas se representan superpuestos los niveles energéticos de los LUMOs y HOMOs de los materiales D y A. Esta figura también muestra un excitón fotogenerado que al llegar a la interfaz D-A (no ilustrada), se separa en un electrón en el LUMO del material A y un hueco que permanece en el HOMO del material D. Finalmente este par e/h enlazado se disocia en portadores libres que fluyen

hacia los contactos. Se define al ancho de la banda prohibida de la mezcla E_g como la diferencia entre el LUMO del material A y el HOMO del D y representa una propiedad de la mezcla de estos materiales análoga al ancho de la banda prohibida de los semiconductores inorgánicos en términos del modelado eléctrico. Este tipo de celda posee un diagrama de bandas similar al del diodo pin, en donde el campo eléctrico intrínseco F_0 , dado por la diferencia de las funciones trabajo de los materiales de los contactos, puede considerarse uniforme en todo el dispositivo (Sze y Ng, 2007a).

El modelo físico adoptado aplica el principio de equilibrio detallado, el cual argumenta que todo proceso físico debe estar en equilibrio con su proceso inverso si el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. El sistema en estudio consta de cuatro cuantos, fotón, excitón (χ), par e/h enlazado (ξ) y par e/h libre n,p ; y cuatro pares de tasas de transición que conectan estos cuantos entre sí. Las ecuaciones de continuidad para los excitones y portadores libres están dadas por

$$\frac{d\phi_\chi}{dy} = G_\chi - R_\chi, \quad (1)$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = G - R, \quad (2)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = G - R, \quad (3)$$

donde ϕ_χ es el flujo de excitones en la dirección y perpendicular al plano de la Figura 2(b), G_χ y R_χ son las tasas de generación y recombinación de excitones respectivamente, J_n y J_p son las densidades de corriente de electrones y huecos, y G y R son las tasas de generación y recombinación de portadores libres. Para celdas p-n de silicio, las ecuaciones (2) y (3) permiten describir el funcionamiento de este dispositivo, sin embargo, en CSO las tasas G y R deben ser redefinidas dado que dependen fuertemente de los mecanismos de transporte y separación de excitones y de pares e/h enlazados. Para esto se resuelve la ecuación (1) y se introduce la solución en las ecuaciones (2) y (3). Debido a la complejidad del sistema, se define una tasa de generación efectiva de portadores libres, en la cual se incluyen cuantitativamente los fenómenos de absorción, transporte y separación de los cuantos en estudio; y está dada por

$$G = G_\chi f_c P_{dis}(F, T) \quad (4)$$

donde f_c es la eficiencia de colección de excitones que representa la probabilidad de que un excitón fotogenerado se separe en un par e/h enlazado y depende principalmente de las características del transporte de excitones y de la distancia entre interfaces. P_{dis} es la probabilidad de disociación de un par e/h enlazado en portadores libres y depende fuertemente del campo eléctrico F y de la temperatura T . Esta tasa de fotogeneración se basa en la teoría de Onsager (1938) que predice la probabilidad de que dos cargas opuestas en un electrolito débil eviten recombinar incluyendo la fuerza de atracción mutua y la de un campo eléctrico externo (Mihailetchi et al., 2004). La tasa de fotogeneración G_χ es calculada con un enfoque de óptica de películas delgadas considerando los índices de refracción complejos en función de la longitud de onda de las múltiples capas que conforman la celda (Pettersson et al., 1999). Por otro lado, la tasa de recombinación efectiva de portadores libres es del tipo bimolecular no radiante y está dada por (Kirchartz et al., 2008) $R = k_{rec}(1 - P_{dis}(F, T))(np - n_i^2)$ donde n_i es la concentración intrínseca de portadores, n y p son las concentraciones de electrones libres en el aceptor y de huecos libres en el donador, respectivamente, y $k_{rec} = q\mu_p/\epsilon_0\epsilon_r$ es la constante de recombinación de Langevin modificada que se ve limitada por la movilidad de los portadores más lentos, en este caso huecos (μ_p) (Koster et al., 2006); y que también contiene la permitividad del material $\epsilon_r\epsilon_0$. Nuevos estudios reportan que esta constante sobreestima la verdadera tasa de recombinación en dispositivos fotovoltaicos reales por lo que su validez aún está en discusión (Groves y Greenham, 2008; Deibel et al., 2008; Pivrikas et al., 2007). Las expresiones matemáticas que describen la naturaleza de f_c y de P_{dis} se encuentran detalladas en el apéndice (Kirchartz et al., 2008; Koster et al., 2005).

IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO

El modelo fue implementado con el simulador de dispositivos ASA (Zeman et al., 2003), principalmente utilizado para la simulación optoelectrónica de dispositivos de semiconductores amorfos, que permite obtener curvas de tensión corriente, concentración de portadores, diagrama de bandas, respuesta espectral, etc. Debido a la dependencia del campo eléctrico en las tasas de recombinación de los pares e/h enlazados es necesario calcular la generación óptica y hacer las simulaciones eléctricas en forma iterativa hasta que se alcance un criterio de convergencia para el campo eléctrico. Por un lado ASA resuelve las ecuaciones

de continuidad y de Poisson, y la tasa de generación óptica; y por el otro un script del programa Octave (www.gnu.org/software/octave/) calcula las modificaciones para las tasas de generación y recombinación efectivas. El procedimiento se inicia con la definición de todos los parámetros de la celda, incluyendo las propiedades ópticas de las capas, luego ASA es llamado desde Octave para calcular solo la tasa de fotogeneración G_z independientemente de todos los parámetros eléctricos. A continuación con F_0 y G_z , Octave calcula las tasas G y R asumiendo el campo constante para la primera iteración. Luego con G y R , ASA obtiene nuevas soluciones para n , p y F , con las cuales se recalcula G y R . Este procedimiento continúa iterativamente hasta que el campo calculado por ASA alcanza valores estables.

COMPORTAMIENTO DEL MODELO

A continuación se mostrarán curvas J-V iluminadas bajo un espectro AM1.5G 100 mW/cm², para ilustrar el comportamiento del modelo cuando varían algunos de sus parámetros. Las curvas de la Figura 3(a) fueron computadas variando la densidad efectiva de estados del LUMO del material aceptor y del HOMO del donador $N_{C,V}$, respectivamente. Incrementar $N_{C,V}$ implica alterar la concentración intrínseca de portadores dentro de la mezcla según la relación $n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp(-E_g / 2kT)$, siendo k la constante de Boltzmann, lo que produce un aumento en la tasa de recombinación efectiva, dado que $R \propto np - n_i^2 = n_i^2 (\exp(\Delta E_F / kT) - 1)$, siendo ΔE_F la separación de los niveles de quasi-Fermi (Sze y Ng, 2007b). Tal aumento se refleja en la disminución lineal de V_{OC} con un paso de aproximadamente 0.12 V cuando $N_{C,V}$ aumenta en potencias de 10. Variando el ancho de la banda prohibida de la mezcla E_g también puede modificarse n_i alterando la tasa R en forma similar al caso anterior, sin embargo E_g no es considerado en este trabajo como un parámetro de ajuste sino que adoptará valores de acuerdo a la literatura. Por otro lado, ni la corriente de cortocircuito J_{SC} ni el factor de llenado FF , son afectados apreciablemente por un cambio en $N_{C,V}$ dado que ambos parámetros disminuyen menos del 5% al aumentar $N_{C,V}$ cuatro órdenes de magnitud.

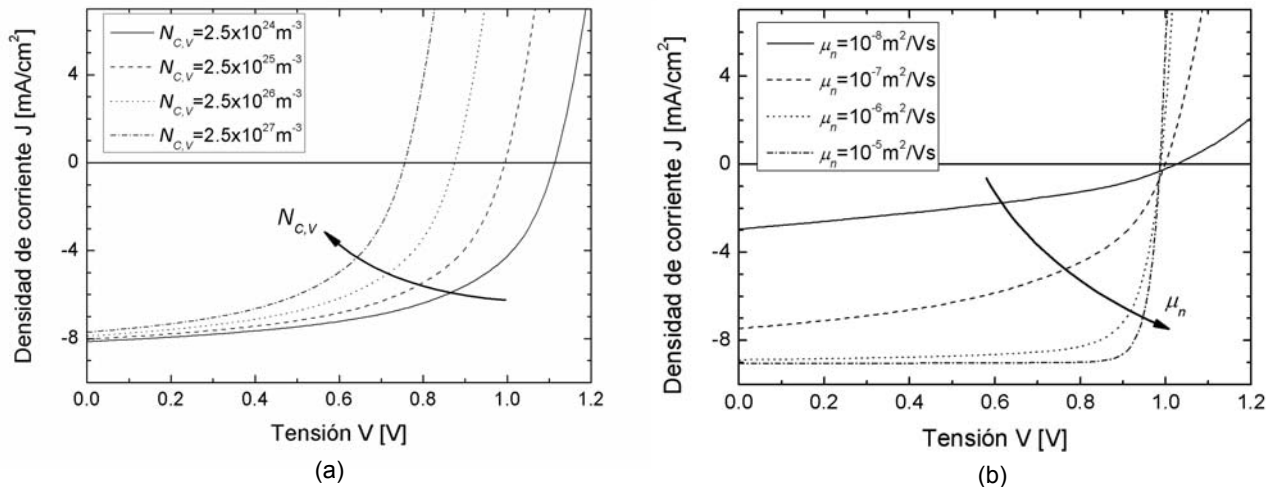


Figura 3: Curvas de tensión-corriente simuladas teniendo como parámetro (a) la densidad efectiva de estados del LUMO y HOMO, suponiendo $N_C=N_V$, y (b) la movilidad de los electrones, asumiendo que la movilidad de los huecos es diez veces menor que la de los electrones.

Las curvas de la Figura 3(b) fueron simuladas tomando la movilidad de los electrones (μ_n) como parámetro y asumiendo que la movilidad de los huecos (μ_p) cumple $\mu_p = \mu_n / 10$. Si bien un aumento en μ_p provoca un aumento en la tasa de recombinación de Langevin, el desempeño de la celda mejora por la reducción de la resistencia serie y el aumento de FF . Se observa que J_{SC} aumenta al triple y FF más del doble cuando μ_n aumenta en dos órdenes de magnitud, aunque estos factores tienden a saturarse al aumentar μ_n por encima de $10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Por otro lado V_{OC} permanece prácticamente constante para todo el rango de μ_n estudiado. No obstante si se asume una tasa de recombinación superficial distinta de cero en los contactos para portadores minoritarios, un aumento de la movilidad de portadores provocará una disminución de V_{OC} y por consiguiente un máximo en la eficiencia de la celda que para valores mayores de μ_n decaerá (Kirchartz et al., 2008). Esto se debe a que un aumento en la movilidad facilita el transporte de los portadores minoritarios hacia los contactos donde podrán recombinar a través de esta vía adicional de pérdida.

En la Figura 4(a) se aprecia la influencia de la movilidad de los excitones μ_x en J_{SC} . La fotocorriente se ve fuertemente limitada por μ_x , debido a que este parámetro controla el transporte de los excitones desde su generación hasta su disociación en las interfaces. Un valor bajo de μ_x se refleja en pocos excitones capaces de llegar a la interfaz, lo que causa un valor bajo del factor f_c (~ 0.1) y, de acuerdo a la ecuación (4), una baja tasa de generación efectiva de portadores libres. Al aumentar μ_x también lo hace J_{SC} pero saturándose para valores de μ_x del orden de $10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$, lo que se ve reflejado en $f_c \approx 1$. El factor de llenado solo disminuye un 8% para incrementos de μ_x de cuatro órdenes, mientras que el aumento de V_{OC} se debe al aumento de J_{SC} según la ley logarítmica $V_{OC} \propto \ln(J_{SC})$, típica de celdas solares inorgánicas (Sze y Ng, 2007c).

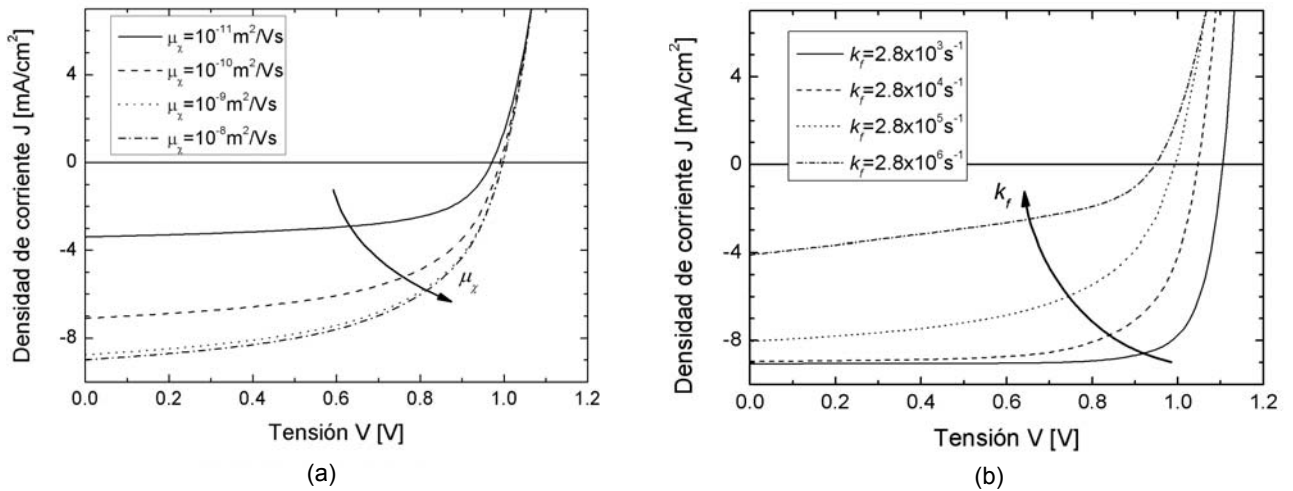


Figura 4: Curvas de tensión-corriente simuladas considerando como parámetro (a) la movilidad de los excitones, y (b) constante de recombinación de los pares electrón-hueco enlazados.

Es importante conocer la naturaleza de la probabilidad de disociación de pares e/h enlazados dado que determina tanto la tasa efectiva de generación como la de recombinación. Asumiendo que la probabilidad de reasociación de pares e/h enlazados en excitones es despreciable (Kirchartz et al., 2008), P_{dis} dependerá principalmente de dos parámetros, el tiempo de vida de los pares e/h enlazados k_f^{-1} y la separación media entre el electrón y el hueco enlazados a (para una descripción matemática más detallada remítase al apéndice). La Figura 4(b) describe las variaciones de la curva J-V cuando se varía la constante de recombinación k_f . Un tiempo de vida de los pares e/h enlazados alto implica una alta probabilidad de disociación que se corresponde, según la ecuación (4), con una alta tasa de generación efectiva de portadores libres y por lo tanto con una alta J_{SC} . La saturación de J_{SC} que se observa en la figura al disminuir k_f , se atribuye a la cantidad de excitones capaces de llegar a la juntura D-A limitada por la movilidad finita de los excitones y por la tasa de excitones fotogenerados. Por otro lado, tiempos de vida k_f^{-1} bajos incrementan considerablemente la tasa de recombinación de los pares e/h enlazados al estado fundamental, lo que se refleja en una disminución de la probabilidad de disociación de 0.89 a 0.09, para un incremento de k_f de dos órdenes y en última instancia en una brusca caída de J_{SC} . Si el tiempo de vida de los pares e/h enlazados es alto, éstos tendrán una mayor probabilidad de disociación con campos eléctricos más bajos (tensiones próximas a V_{OC}). Este efecto puede apreciarse en el aumento de FF de 0.4 a 0.8 con la disminución de k_f en tres órdenes en la curvas J-V de la Figura 4(b).

AJUSTE A DATOS EXPERIMENTALES

Entre los múltiples parámetros que requiere el modelo, solo se utilizarán tres de ellos para ajustar las curvas simuladas a datos experimentales. El resto de los parámetros serán tomados según mediciones de otros autores o se asumirá algún valor estándar de acuerdo a la literatura como se muestra en la Tabla 1. Los tres parámetros de ajustes son la constante de recombinación de pares e/h enlazados k_f , movilidad de excitones μ_x y la densidad efectiva de estados del LUMO y HOMO $N_{C,V}$, respectivamente.

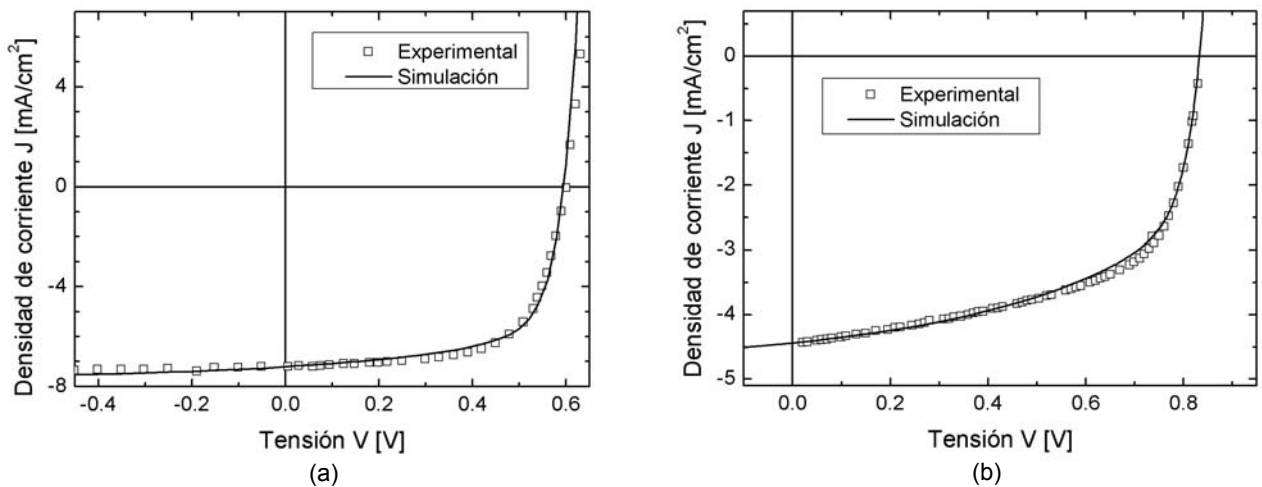


Figura 5: Curvas de tensión-corriente medida por (a) Mihailetchi et al. (2006) en una celda de P3HT:PCBM (cuadrados) y (b) Maturova et al. (2009) en una celda de MDMO-PPV:PCBM (cuadrados). Las líneas continuas representan los ajustes con el modelo.

La Figura 5(a) muestra la curva J-V obtenida por Mihailtchi et al. (2006) de una celda con 2.5% de eficiencia. La capa activa de la celda está compuesta por una solución 50%-50% en peso de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y de [6,6]-fenil C₆₁-ácido butírico metil ester (PCBM) depositada con cloroformo como solvente. Luego la celda fue tratada térmicamente a 120°C durante 4 min en atmósfera de N₂. Para medir la curva J-V se usó un electrómetro Keithley 2400 mientras la celda fue iluminada con una lámpara halógena calibrada a una potencia de 115 mW/cm².

Las mediciones de la CSO preparada por Maturova et al. (2009) con un rendimiento del 3% se muestra en la Figura 5(b). La capa activa de la celda es una solución de poli(2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenovinileno) (MDMO-PPV) y de PCBM con una proporción en peso de 1:4, usando clorobenceno como solvente. Para la medición de J-V se utilizó también un Keithley 2400 con una lámpara halógena calibrada a 75mW/cm² con filtros de luz ultravioleta e infrarroja.

La

Figura 6(a) muestra con cuadrados la dependencia de J_{SC} con el espesor de la capa activa hallada experimentalmente por Monestier et al. (2007) en una celda cuya capa activa está formada por una solución de P3HT:PCBM en una relación de peso 1:1 y depositada con clorobenceno como solvente. Las mediciones se hicieron con un electrómetro Keithley 2400 iluminando la celda con un simulador solar a 100mW/cm². La línea continua corresponde al ajuste alcanzado con el modelo utilizando únicamente el espesor d como variable. En celdas de silicio típicas, la J_{SC} aumenta en forma proporcional al espesor de la capa activa, dentro de los límites prácticos, debido a una mayor absorción de los fotones incidentes. Sin embargo, la

Figura 6(a) exhibe una relación no lineal entre estas magnitudes para CSO que se atribuye a la arquitectura de las mismas. Por un lado estas celdas, similares a las celdas pin, están fuertemente controladas por el campo eléctrico intrínseco. Por lo tanto, un aumento en el espesor implica un aumento en la cantidad de fotones absorbidos, pero también genera una disminución del campo que deriva en una merma en la probabilidad de disociación de los pares e/h enlazados (P_{dis}). Por otro lado, la radiación incidente interfiere con las múltiples películas delgadas que componen la celda, por lo que un cambio en el espesor de la capa activa cambia las condiciones de interferencia y por ende modifica la tasa de generación de los excitones en función de la posición dentro de la capa activa.

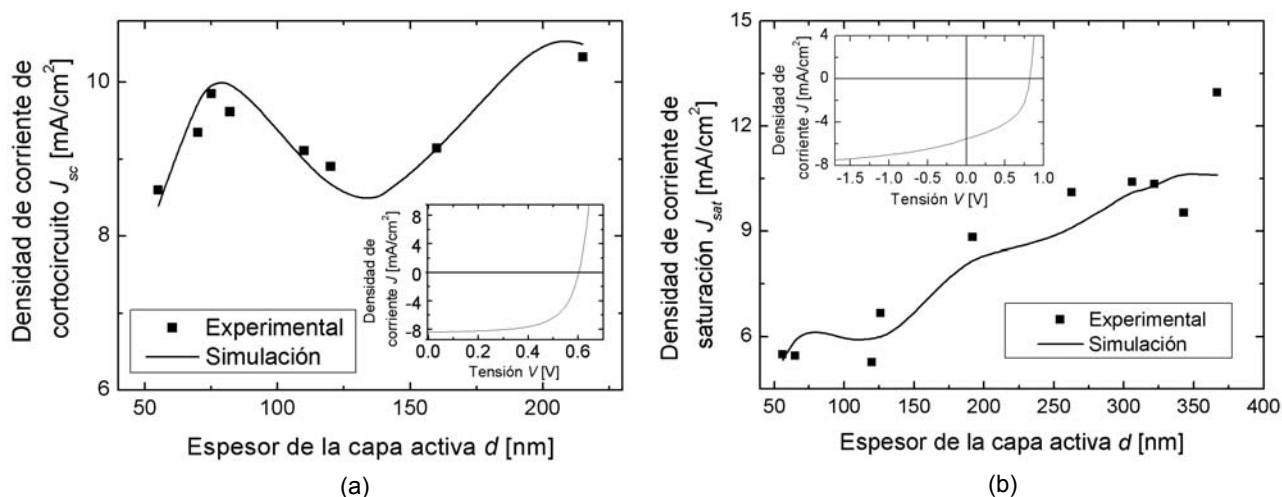


Figura 6: (a) Densidad de corriente de cortocircuito medida por Monestier et al. (2007) en función del espesor de la capa activa de una celda de P3HT:PCBM (cuadrados) y ajuste con el modelo (línea). El cuadro interior muestra la curva de tensión-corriente simulada para un espesor de 130 nm. (b) Densidad de corriente de saturación medida por Kotlarski et al. (2008) en función del espesor de la capa activa en celdas de MDMO-PPV:PCBM (cuadrados) y ajuste con el modelo (línea). El cuadro interior muestra la curva de tensión-corriente simulada para un espesor de 190 nm.

Los cuadrados de la

Figura 6(b) representan las mediciones de fotocorriente de saturación, corriente para un voltaje negativo suficientemente alto, en función del espesor de la capa activa tomadas por Kotlarski et al. (2008) en celdas de MDMO-PPV:PCBM (1:4 relación en peso) iluminadas con una lámpara halógena calibrada a una potencia de 100 mW/cm². Para el ajuste (línea continua) solo se utilizó el espesor de la capa activa como variable.

La Tabla 1 detalla los valores de los parámetros utilizados en los ajustes para las distintas mediciones y valores típicos de los materiales extraídos de la literatura.

Parámetro [unidades]	Mihaleitchi	Maturova	Monestier	Kotlarski	MDMO-PPV: PCBM(1:4)	P3HT:PCBM (1:1)
Distancia entre interfaces (w) [nm]	10	10	10	10	40 ⁽¹⁾	10 ⁽⁶⁾
N_C, N_V [m ⁻³]	2x10 ²⁶	2x10 ²⁶	2.5x10 ²⁶	5x10 ²⁵	2.5x10 ²⁵ (2)	1x10 ²⁷ (5)
E_g [eV]	1.1	1.3	1.1	1.3	1.3 ⁽¹⁾	1 ⁽⁷⁾
μ_n [m ² /Vs]	3x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷	3x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷ (1)	3x10 ⁻⁷ (8)
μ_p [m ² /Vs]	3x10 ⁻⁸	2x10 ⁻⁸	2x10 ⁻⁸	2x10 ⁻⁸	1.4x10 ⁻⁸ (1)	2x10 ⁻⁸ (8)
μ_z [m ² /Vs]	1.5x10 ⁻⁹	2x10 ⁻⁹	6x10 ⁻¹⁰	3x10 ⁻¹⁰	~10 ⁻¹⁰ (3)	~10 ⁻¹⁰ (3)
Tiempo de vida de excitones (τ_r) [s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ (3)	10 ⁻⁵ (3)
Velocidad de disociación S_D [m/s]	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴ (3)	10 ⁴ (3)
k_f [s ⁻¹]	10 ⁶	5x10 ⁵	10 ⁵	10 ⁶	1.5x10 ⁶ (2)	2x10 ⁴ (8)
a [nm]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8 ⁽²⁾	1.8 ⁽⁸⁾
Potencia lumínica (P_{foto}) [mW/cm ²]	120	75	100	100	-	-
Espesor de la capa activa (d) [nm]	95	80	variable	variable	50-350 ⁽⁴⁾	50-200 ⁽⁹⁾
ϵ_r	3.8	3.4	3.8	3.4	3.4 ⁽⁵⁾	3.4 ⁽⁵⁾

Tabla 1: Parámetros utilizados en los ajustes a las mediciones realizadas por los autores mencionados en los encabezados de cada columna. Las últimas dos columnas corresponden a valores medidos o asumidos en la literatura para celdas típicas. Las citas son las siguientes: ⁽¹⁾Maturova et al., 2009; ⁽²⁾Koster et al., 2005; ⁽³⁾Kirchartz et al., 2008; ⁽⁴⁾Kotlarski et al., 2008; ⁽⁵⁾Deibel et al., 2008; ⁽⁶⁾Hoppe y Sariciftci, 2005; ⁽⁷⁾Tvingstedt et al., 2009; ⁽⁸⁾Mihaleitchi et al., 2006; ⁽⁹⁾Monestier et al., 2007.

CONCLUSIONES

Se introdujo un modelo que permite ajustar las curvas de J-V de CSO del tipo BHJ preparadas por otros autores a escala de laboratorio. Este modelo complementa trabajos previos al incluir el transporte por difusión de los excitones fotogenerados hacia las interfaces D-A, donde se separarán en pares e/h enlazados. La validez del modelo queda evidenciada por el ajuste satisfactorio de las curvas experimentales variando tres parámetros (μ_z , $N_{C,V}$ y k_f) y adoptando valores estándar de la literatura para el resto. Las simulaciones de las curvas de corriente en función del espesor de la capa activa siguen la forma de los datos, incorporando las características dadas principalmente por fenómenos de interferencia. Si bien este modelo ayuda a comprender los procesos físicos presentes en este tipo de celda, aún resta aclarar cuales son los mecanismos de recombinación predominantes, dado que en este trabajo se ha despreciado la recombinación superficial en los contactos y se ha utilizado la tasa de recombinación de Langevin que actualmente se encuentra en profunda discusión.

REFERENCIAS

- Brabec C. J. y Durrant, J. R. (2008). Solution-processed organic solar cells. MRS Bulletin 33, 670-675.
- Deibel C., Wagenfahl A. y Dyakonov V. (2008). Influence of charge carrier mobility on the performance of organic solar cells. Physica Status Solidi (RRL) 2, 4, 175-177.
- Groves C. y Greenham N. (2008). Bimolecular recombination in polymer electronic devices. Physical Review B 78, 155205 1-8.
- Hoppe H. y Sariciftci N. S. (2005). Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. Journal of Materials Chemistry. 16, 45-61.
- Kim J. Y., Kim S. H., Lee H. H., Lee K., Ma W., Gong X. y Heeger A. J. (2006). New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as optical spacer. Advanced Materials 18, 572-576.
- Kirchartz T., Pieters B., Taretto K. y Rau U. (2008). Electro-optical modeling of bulk heterojunctions solar cells. Journal of Applied Physics 104, 094513 1-9.
- Koster L. J. A., Smits E. C. P., Mihaleitchi V. D., Blom P. W. M. (2005). Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. Physical Review B 72, 08205 1-9.
- Koster L. J. A., Mihaleitchi V. D. y Blom P. W. M. (2006). Bimolecular recombination in polymer/fullerene in bulk heterojunction solar cells. Applied Physics Letters 88, 052104 1-3.
- Kotlarski J. D., Blom P. W. M., Koster L. J. A., Lenes M. y Slooff L. H. (2008). Journal of Applied Physics 103, 084502 1-5.
- Maturova K., van Bavel S. S., Wienk M. M., Janssen R. A. J. y Kemerink M. (2009). Morphological device model for bulk heterojunction solar cells. Nano letters, 9, 8, 3032-3037.

- Mihailetchi V. D., Koster L. J. A., Hummelen J. C. y Blom P. W. M. (2004). Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. *Physical Review Letters* 93, 21, 216601 1-4.
- Mihailetchi V. D, Xie H., de Boer B. Koster L. J. A. y Blom P. W. M. (2006). Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials* 16, 699-708.
- Monestier F., Simon J. J., Torchio P., Escoubas L., Flory F., Bailly S. de Bettignies R., Guillerez S. y Defranou C. (2007). Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 405-410.
- Onsager L. (1938). Initial recombination of ions. *Physical Review* 54, 554-557.
- Park S. H., Roy A., Beaupré S., Shinuk C., Coates N., Moon J. S., Moses D., Leclerc M., Lee K. y Heeger A. J. (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics* 3, 297-302.
- Pettersson L. A. A., Roman L. S. e Inganäs O. (1999). Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics* 86, 1, 487-496.
- Pivrikas A., Sariciftci N. S., Juška G. y Österbacka R. (2007). A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15, 677-696.
- Slooff L. H., Veenstra S. C., Kroon J. M., Moet D. J. D., Sweelssen J. y Koetse M. M. (2007). Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling. *Applied Physics Letters* 90, 143506.
- Sze S. M. y Ng, K. K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*, 3ª edición, pp. 674-676. Wiley Interscience, New Jersey.
- Sze S. M. y Ng, K. K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*, 3ª edición, pp. 90-91. Wiley Interscience, New Jersey.
- Sze S. M. y Ng, K. K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*, 3ª edición, pp. 721-723. Wiley Interscience, New Jersey.
- Tvingstedt K., Vandewal K., Gadisa A., Zhang F., Manca J., e Inganäs O. (2009). *Journal of American Chemical Society* 131, 33, 11819-11824.
- Zeman M., van den Heuvel J., Pieters B. E., Kroon M. y Willems J. (2003). *Advanced semiconductor analysis*. TU Delft.

ABSTRACT

This paper introduces a model to simulate the behaviour of bulk heterojunction organic solar cells. The model takes into account the presence of bound electron-hole pairs as a previous state for free charge carriers, and also the transport of photogenerated excitons. Experimental current-voltage curves measured by other authors are fitted applying this model by matching three parameters, namely the exciton mobility within the absorber polymer, the recombination constant of bound electron-hole pairs, and the effective density of states in the molecular orbitals of the absorber. In the same way, current vs. active layer thickness data from the literature are appropriately reproduced by the model.

Keywords: solar cells, organic semiconductors, thin films, heterostructures, simulation

APÉNDICE

La eficiencia de colección de excitones está dada por $f_c = S_D \beta \tau_\chi / (w/2)$ donde S_D es la velocidad de disociación, τ_r es el tiempo de vida de los excitones, w es la distancia media entre dos interfaces D-A y el factor β , que depende de las propiedades de transporte de los excitones, está dado por

$$\beta = \frac{D_\chi}{L_\chi} \frac{\sinh(w/2L_\chi)}{S_D \cosh(w/2L_\chi) + (D_\chi/L_\chi) \sinh(w/2L_\chi)}, \quad (5)$$

donde D_χ y L_χ son la constante de difusión y la longitud de difusión de excitones en el material absorbente, respectivamente. La probabilidad de disociación de pares e/h enlazados en portadores libres es

$$P_{dis} = \frac{k_{rec} n_i^2}{S_D \beta \chi_0 + k_{rec} n_i^2 + k_f \xi_0}, \quad (6)$$

donde χ_0 es la concentración de excitones en equilibrio, k_f^{-1} es el tiempo de vida de los pares e/h enlazados, n_i es la concentración intrínseca de portadores libres dada por $n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g / 2kT)$ siendo k la constante de Boltzmann y E_g la diferencia entre el HOMO del material donador y el LUMO del aceptor. La concentración en equilibrio de pares e/h enlazados ξ_0 está dada por

$$\xi_0 = \frac{4\pi a^3 \exp(E_b / kT) n_i^2}{3J_1 (2\sqrt{-2b} / \sqrt{-2b})}, \quad (7)$$

donde $J_1(2\sqrt{-2b}/\sqrt{-2b}) = 1 + b + b^2/3 + b^3/18 + \dots$ es la función de Bessel de primer orden con $b = q^3 F / 8\pi\epsilon_0\epsilon_r (kT)^2$, a es la separación media entre el electrón y el hueco enlazados y E_B su energía de enlace dada por $E_B = q^2 / 4\pi\epsilon a$. El campo eléctrico en el dispositivo está dado por $F = (V - V_{bi})/d$ donde V es la tensión aplicada a la celda y V_{bi} es el potencial interno dado por la asimetría de las funciones trabajo de los electrodos. Si se asume una probabilidad nula de reasociación de pares e/h enlazados a excitones, el factor $S_D \beta \chi_0$ de la ecuación (6) puede despreciarse, dando una probabilidad de disociación

$$P_{dis} = \frac{k_{rec} n_i^2}{(k_{rec} n_i^2 + k_f \zeta_0)} \quad (8)$$