



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH  
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO DE FINAL DE MÁSTER

**Máster en Ciencia e Ingeniería Avanzada de los Materiales**

**DISEÑO Y FABRICACIÓN DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS  
ORGÁNICOS IMPRESOS SOBREINYECTADOS**



**Memoria y Anexos**

**Autora:** Paula Pinyol Castillo  
**Director:** Ignasi Burgués Ceballos  
**Co-Directora:** Laura López Mir  
**Ponente:** María Lluisa MasPOCH Rulduà  
**Convocatoria:** Enero 2023



## Resumen

El presente trabajo se ha desarrollado durante las prácticas en la empresa EURECAT, *centre tecnològic de Catalunya*, en la unidad de *Functional Printing & Embedded Devices*.

El principal objetivo planteado en el proyecto ha sido fabricar dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPV) e incorporarlos en piezas plásticas inyectadas, sin que estos pierdan su funcionalidad. En primer lugar, se han optimizado las distintas capas que conforman los OPVs. En segundo lugar, se han fabricado dispositivos sobre sustrato rígido y flexible mediante técnicas de impresión (*Dr. Blade*, *Slot-Die* y *serigrafía*) y mediante evaporación térmica. En tercer lugar, se ha comparado el uso de poliuretano termoplástico (TPU) y policarbonato (PC) para la inyección de los dispositivos OPV mediante una máquina de inyección de polímeros termoplásticos; las muestras se han preparado anteriormente con film soporte, film barrera y distintos tipos de adhesivos.

Gracias a la caracterización de las muestras mediante curvas J-V, 4 puntas, EQE, medidas de absorbancia y LBIC, se ha monitorizado el efecto de los distintos parámetros de fabricación y del proceso de inyección en los dispositivos. Por lo que se refiere a la configuración de los dispositivos, se ha determinado que el material donante PM6 tiene mayor absorbancia que el PTQ10, aunque éste es capaz de generar una mayor diferencia de potencial. Además, al añadir IDIC en los sistemas probados, se consigue mejorar la extracción de carga. También se ha establecido un sistema para optimizar el grosor de la capa fotoactiva (PAL) según los materiales del OPV. En esta línea, se concluye que los OPVs semitransparentes necesitan mayor grosor de PAL para conseguir fotocorrientes cercanas a las obtenidas con capas evaporadas. En cuanto a los electrodos impresos, se ha determinado que tintas basadas en nanohilos de plata (AgNWs) o PEDOT:PSS, presentan un gran potencial para sustituir el ITO como electrodo inferior, por su baja resistividad y alta transmitancia; sin embargo, aún faltan por solucionar problemas relacionados con su compatibilidad con el *stack*, su rugosidad y la estabilidad de las capas. Finalmente, los dispositivos OPV fabricados con ITO y *Flextrode* (electrodo comercial de Ag y PEDOT:PSS) han presentado una tolerancia satisfactoria al proceso de inyección, manteniendo un promedio del ~90% de su eficiencia original. Se concluye que los dispositivos OPV con PM6 como material donante de la capa activa y con TPU como material termoplástico inyectado alcanzan una mayor funcionalidad. Por otro lado, las muestras inyectadas con PC muestran un descenso drástico en su funcionalidad, presumiblemente debido a la degradación de la capa activa con las mayores temperaturas de inyección.

## Resum

El present treball s'ha desenvolupat durant les pràctiques en l'empresa EURECAT, centre tecnològic de Catalunya, en la unitat de *Functional Printing & Embedded Devices*.

El principal objectiu plantejat en el projecte ha estat fabricar dispositius fotovoltaics orgànics (OPV) i incorporar-los en peces plàstiques injectades, sense que aquests perdin la seva funcionalitat. En primer lloc, s'han optimitzat les diferents capes que conformen els OPVs. En segon lloc, s'han fabricat dispositius sobre substrats rígids i flexibles mitjançant tècniques d'impressió (*Dr. Blade*, *Slot-Die* i serigrafia) i mitjançant evaporació tèrmica. En tercer lloc, s'ha comparat l'ús de poliuretà termoplàstic (TPU) i policarbonat (PC) per a la injecció dels dispositius OPV mitjançant una màquina d'injecció de polímers termoplàstics; les mostres s'han preparat anteriorment amb film suport, film barrera i diferents tipus d'adhesius.

Gràcies a la caracterització de les mostres mitjançant corbes J-V, 4 puntes, EQE, mesures d'absorbància i LBIC, s'ha monitorat l'efecte dels diferents paràmetres de fabricació i del procés d'injecció en els dispositius. Pel que fa a la configuració dels dispositius, s'ha determinat que el material donant PM6 té major absorbància que el PTQ10, encara que aquest és capaç de generar una major diferència de potencial. A més, en afegir IDIC en els sistemes provats, s'aconsegueix millorar l'extracció de càrrega. També s'ha establert un sistema per a optimitzar el gruix de la capa fotoactiva (PAL) segons els materials de l'OPV. En aquesta línia, es conclou que els OPVs semitransparents necessiten major gruix de PAL per aconseguir generar fotocorrents properes a les obtingudes amb capes evaporades. En quant als elèctrodes impresos, s'ha determinat que tintes basades en nanofils de plata (AgNWs) o PEDOT:PSS, presenten un gran potencial per a substituir l'ITO com a elèctrode inferior, per la seva baixa resistivitat i alta transmitància; no obstant això, encara falten per solucionar problemes relacionats amb la seva compatibilitat amb el *stack*, la seva rugositat i l'estabilitat de les capes. Finalment, els dispositius OPV fabricats amb ITO i *Flextrode* (elèctrode comercial d'Ag i PEDOT:PSS) han presentat una tolerància satisfactòria al procés d'injecció, mantenint una mitjana del ~90% de la seva eficiència original. Es conclou que els dispositius OPV amb PM6 com a material donant de la capa activa i amb TPU com a material termoplàstic injectat, aconseguixen una major funcionalitat. D'altra banda, les mostres injectades amb PC mostren un descens dràstic en la seva funcionalitat, presumiblement a causa de la degradació de la capa activa amb les majors temperatures d'injecció.

## Abstract

This work has been developed during the internship at EURECAT, *centre tecnològic de Catalunya*, in the Functional Printing & Embedded Devices unit.

The main objective of the project was to manufacture organic photovoltaic devices (OPV) and incorporate them into injected plastic parts, without losing their functionality. Firstly, the different layers that make up the OPVs have been optimised. Secondly, devices have been manufactured on rigid and flexible substrates using printing techniques (Dr. Blade, Slot-Die and screen printing) and thermal evaporation. Thirdly, the use of thermoplastic polyurethane (TPU) and polycarbonate (PC) for the injection of OPV devices has been compared using a thermoplastic polymer injection molding; the samples have been previously prepared with backing film, barrier film and different types of adhesives.

Thanks to the characterisation of the samples by J-V curves, 4-point, EQE, absorbance and LBIC measurements, the effect of the different manufacturing and injection process parameters of the devices has been monitored. Regarding the configuration of the devices, it has been determined that the PM6 donor material has a higher absorbance than PTQ10, although PTQ10 is able to generate a higher potential difference. In addition, the addition of IDIC to the tested systems improves the charge extraction. A system has also been established to optimise the thickness of the photoactive layer (PAL) according to the OPV materials. In this line, it is concluded that semi-transparent OPVs need higher PAL thickness to achieve photocurrents approaching those obtained with evaporated layers. As for printed electrodes, inks based on silver nanowires (AgNWs) or PEDOT:PSS have been identified as having great potential to replace ITO as the bottom electrode, due to their low resistivity and high transmittance; however, issues related to stack compatibility, roughness and layer stability remain to be solved. Finally, OPV devices fabricated with ITO and *Flextrode* (commercial Ag and PEDOT:PSS electrode) have shown a satisfactory tolerance to the injection process, maintaining an average of ~90% of their original efficiency. It is concluded that OPV devices with PM6 as active layer donor material and TPU as injected thermoplastic material achieve higher functionality. On the other hand, samples injected with PC show a drastic decrease in their functionality, presumably due to the degradation of the active layer at higher injection temperatures.



## **Agradecimientos**

En primer lugar, me gustaría agradecer al Dr. Ignasi Burgués Ceballos y a la Dra. Laura López Mir por dejarme participar en este proyecto, por la confianza depositada y por vuestro apoyo. Muchas gracias, Ignasi, por todo el conocimiento que me has transmitido, la paciencia que has tenido y tu gran disponibilidad para resolver mis infinitas dudas y guiarme durante todo el proyecto. A Laura, por todo lo que me has enseñado y la gran ayuda que me has proporcionado cuando lo he necesitado. Y en general a todo el equipo de PSA, IME y todo el grupo que constituye EURECAT Mataró, por vuestra acogida, por no dejar que anduviera perdida en ningún momento y por vuestras grandes ideas.

Agradecer también la financiación recibida a través de los proyectos EU H2020 NMBP - MADRAS, (ref. 862492) y GAIAPrint (ref. AEI-010500-2021b-145) del Programa de Apoyo a Agrupaciones Empresariales Innovadoras a través de la Línea 3 de “Proyectos de Tecnologías Digitales”, Agencia Estatal de Investigación.

También me gustaría mostrar mi agradecimiento a la Dra. Maria Lluïsa MasPOCH por su disponibilidad y la ayuda que me ha proporcionado desde la universidad, para tirar a delante el proyecto.

Finalmente agradecer a mis padres Rosa Castillo y Josep Pinyol y a mi hermana Ariana Pinyol, por vuestro apoyo incondicional y vuestros grandes consejos en los momentos precisos.



## Glosario

<b>OPV</b>	Fotovoltaica orgánicas
<b>PAL</b>	Capa fotoactiva
<b>HOMO</b>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<b>LUMO</b>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<b>Eg</b>	<i>Band gab</i>
<b>ETL</b>	Capa de transporte de electrones
<b>HTL</b>	Capa de transporte de huecos
<b>Rp</b>	Resistencia en paralelo
<b>Rs</b>	Resistencia en serie
<b>ITO</b>	óxido de indio y estaño
<b>BE</b>	Electrodo inferior
<b>TE</b>	Electrodo superior
<b>GFF</b>	Factor de relleno
<b>R2R</b>	<i>Roll to roll</i>
<b>IME</b>	<i>in-mold electronics</i>
<b>TPU</b>	Poliuretano termoplástico
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PET</b>	Tereftalato de polietileno
<b>ZnO</b>	Oxido de zinc
<b>MoOx</b>	Oxido de molibdeno
<b>AgNWs</b>	Nano-hilos de plata
<b>Ag</b>	Plata
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Hidróxido de hidrógeno
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato
<b>RLC</b>	<i>Research Laboratory Coater</i>
<b>Fe<sub>3</sub>Cl</b>	Cloruro férrico
<b>J</b>	Densidad de corriente

<b>I</b>	Corriente
<b>V</b>	Diferencia de potencial
<b>I<sub>sc</sub></b>	Fotocorriente en cortocircuito
<b>J<sub>sc</sub></b>	Densidad de corriente en cortocircuito
<b>V<sub>oc</sub></b>	Diferencia de potencial en circuito abierto
<b>MPP</b>	Punto de máxima potencia
<b>FF</b>	Factor de llenado
<b>J<sub>mpp</sub></b>	Densidad de corriente en el MPP
<b>V<sub>mpp</sub></b>	Diferencia de potencial en MPP
<b>P<sub>mpp</sub></b>	Máxima potencia teórica extraíble
<b>PCE</b>	Eficiencia de la celda solar
<b>P<sub>in</sub></b>	Potencia procedente de la luz que incide en el dispositivo
<b>P<sub>out</sub></b>	Potencia eléctrica que se extrae del dispositivo
<b>QE</b>	Eficiencia cuántica
<b>IQE</b>	Eficiencia cuántica interna
<b>EQE</b>	Eficiencia cuántica externa
<b>η<sub>electrons</sub></b>	Número de cargas eléctricas
<b>η<sub>photons</sub></b>	Número de fotones incidentes
<b>λ</b>	Longitud de onda
<b>LBIC</b>	<i>Light beam induced current</i>
<b>R<sub>q</sub></b>	Rugosidad superficial
<b>R<sub>sheet</sub></b>	sheet resistance

# Índice

<b>RESUMEN</b>	<b>I</b>
<b>RESUM</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>V</b>
<b>GLOSARIO</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>XVII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Alcance del trabajo .....	1
1.2. Objetivos .....	1
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>3</b>
2.1. Energía solar fotovoltaica .....	3
2.2. Fotovoltaica orgánica (OPV) .....	4
2.2.1. Funcionamiento de la fotovoltaica orgánica .....	4
2.2.2. Arquitectura de una celda OPV .....	7
2.2.3. Arquitectura de un módulo OPV .....	8
2.2.4. Estado del arte de las celdas y módulos OPV .....	10
2.3. Técnicas de impresión para la fabricación de OPV .....	12
2.3.1. Dr. Blade .....	12
2.3.2. Solt-die .....	14
2.3.3. Serigrafía .....	15
2.4. In-mold electronics (IME) .....	16
<b>3. MATERIALES</b>	<b>18</b>
3.1. Materiales para la composición multicapa de los OPV .....	18
3.1.1. Sustratos .....	18
3.1.2. Disolventes .....	19
3.1.3. Materiales para la capa activa (PAL) .....	19
3.1.4. Materiales para la capa transportadora de electrones (ETL) .....	21
3.1.5. Materiales para la capa transportadora de huecos (HTL) .....	21
3.1.6. Materiales para los electrodos .....	21

3.2.	Materiales para la inyección de muestras .....	22
3.2.1.	Materiales inyectados.....	22
3.2.2.	Materiales para el sustento de las muestras.....	22
<b>4.</b>	<b>MÉTODOS DE PROCESAMIENTO</b> .....	<b>24</b>
4.1.	Preparación de sustratos.....	24
4.2.	Técnicas de impresión .....	24
4.2.1.	Dr. Blade.....	24
4.2.2.	Slot-die .....	25
4.2.3.	Serigrafía .....	26
4.3.	Deposición por evaporación térmica .....	27
4.4.	Curado de muestras .....	28
4.5.	Configuración del stack, definición del área activa u estructuración .....	28
4.6.	Moldeo por inyección.....	33
4.6.1.	Diseño de los conectores.....	33
4.6.2.	Encapsulación y soporte físico.....	34
4.6.3.	Inyección de muestras .....	37
<b>5.</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	<b>39</b>
5.1.	Curvas I-V .....	39
5.2.	External quantum efficiency (EQE).....	41
5.3.	Light beam induced current (LBIC).....	41
5.4.	Mediciones de absorbancia/transmitancia.....	42
5.5.	Perfilómetro.....	42
5.6.	4 puntas .....	42
<b>6.</b>	<b>PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>43</b>
6.1.	Estudios preliminares de las celdas OPV .....	43
6.1.1.	Celdas OPV sobre sustrato rígido .....	43
6.1.2.	Celdas OPV sobre sustrato flexible .....	49
6.1.3.	Estudio de alternativas a la utilización del ITO .....	50
6.2.	Fabricación de módulos OPV impresos.....	55
6.2.1.	Optimización de módulos OPV en área pequeña .....	55
6.2.2.	Módulos OPV sobre sustratos flexibles .....	59
6.2.3.	Escalado de módulos OPV .....	63
6.2.4.	Áreas de mejora .....	64
6.3.	Incorporación de OPV en piezas plásticas inyectadas .....	66

6.3.1. Efectos estructurales de la inyección en OPV .....	66
6.3.2. Efectos de la inyección en la funcionalidad de las muestras .....	72
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>77</b>
<b>PRESUPUESTOS</b> .....	<b>81</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>85</b>
<b>ANEXO A</b> .....	<b>91</b>





## Índice de figuras

- Figura 1:** Evolución de la eficiencia obtenida por las distintas tecnologías fotovoltaicas, estudio realizado por National Renewable Energy Laboratory (NREL). (pág. 4)
- Figura 2:** a) Esquema del proceso de generación de fotocorriente un material semiconductor orgánico constituido por dos materiales (uno donador y el otro aceptor de electrones). b) posibles fuentes de pérdida de fotocorriente promovida por distintos factores. (pág. 5)
- Figura 3:** Representación de los distintos diseños de PAL para dispositivos OPV. (pág. 6)
- Figura 4:** Circuito equivalente de una celda solar OPV. (pág. 7)
- Figura 5:** a) composición multicapa de una OPV. b) composición convencional de un OPV. c) Composición invertida de un OPV. (pág. 8)
- Figura 6.** Esquema de las estructuraciones generadas para lograr la conexión en serie de 4 celdas OPV. Se destaca en rojo el área activa resultante tras la estructuración. (pág. 9)
- Figura 7:** a) Equipo de Dr. Blade, equipo Zehntner ZAA 2300 con aplicador ZUA 2000 universal applicator utilizado en el proyecto. El equipo consta de una chuchilla de altura regulable, una mesa y una barra de empuje de velocidad constante y regulable. b) Esquema de la formación del menisco y avance de la cuchilla durante la impresión de una capa. (pág. 13)
- Figura 8:** Esquema del funcionamiento de la técnica *Slot-die*, a. reservorio de tinta utilizada durante la impresión. b. cabezal de impresión. c. superficie impresa gracias al avance relativo entre el cabezal y la superficie de impresión. (pág. 14)
- Figura 9:** a) Distintas mascararas para incorporar en el cabezal del “Slot-die” y obtener un patrón definido en x. b) Impresión obtenida con una máscara con 6 huecos. (Pág. 15)
- Figura 10:** a) Pantalla de impresión para serigrafía. b) Esquema del proceso de impresión por serigrafía. (pág. 16)
- Figura 11.** Esquemas de la disposición de las muestras en el dispositivo Dr. Blade. a) Configuración para imprimir muestras de 24pix y de PET-ITO pequeñas. b) Configuración para imprimir muestras de 6pix. c) Configuración para imprimir muestras de área grande de PET-ITO. (pág. 25)
- Figura 12.** a) Equipo Slot-die InfintyPV Research Laboratory Coater (RLC). b) Esquema de fabricación de muestras de PET pequeñas mediante Slot-die, se imprimieron todas las capas en sustratos grandes y posteriormente se cortaron, para obtener un total de 8 muestras por sustrato. (pág. 26)
- Figura 13.** a) Pantalla utilizada para la impresión de los *Ag Fingers*. b) Equipo utilizado para la impresión mediante serigrafía. (pág. 27)
- Figura 14:** Equipo utilizado para la deposición térmica *Jurt J. Lesker*, acoplado a una caja de guantes. (pág. 27)
- Figura 15:** Esquema de la preparación de las muestras para definir el área activa y su estructura. a) para las muestras de 6 pix, y 24 pix. b) para las muestras PET-ITO. (pág. 29)
- Figura 16:** a) Slot-die con peine acoplado en el cabezal para estructurar el BE impreso. b) Peine diseñado para estructurar el BE c) Muestra grande de PET con el BE estructurado para 8 muestras. (pág. 30)
- Figura 17:** a) Esquema del proceso de fabricación de las muestras de cristal ITO, para definir las interconexiones y el área activa. b) Esquema del proceso de fabricación de las muestras de PET-ITO, para definir las interconexiones y el área activa. (pág. 31-32)
- Figura 18:** a) Diseño de los conectores tipo “árbol”. b) Diseño de los conectores de Kapton-cobre. (pág. 33)

- Figura 19:** Estrategia 1 seguida para la encapsulación y preparación para la inyección de las muestras. (pág. 34)
- Figura 20:** Configuraciones distintas preparadas en la **Estrategia 2** de preparación y encapsulación de muestras para la inyección. (pág. 35)
- Figura 21:** Preparación de las muestras en la **Estrategia 2** de preparación y encapsulación de muestras para la inyección. a) proceso de encapsulación utilizado. b) Proceso de colocación de las muestras en soportes de PET o PC. c) Proceso de colocación de muestras no encapsuladas en soportes de PET barrera. (pág. 36)
- Figura 22:** a) Preparación muestras con PET barrera. b) Preparación muestras con PET. c) Preparación muestras con PC. (pág. 37)
- Figura 23:** 3D del molde y la cavidad utilizada en las pruebas de inyección. En la izquierda, simulación de cómo va sujeta una muestra en la cavidad. La lamina plástica de la muestra tiene tres agujeros, los de los lados para sujetar la muestra en la cavidad y uno central que coincide con el bebedero del molde. (pág. 38)
- Figura 24:** Curva voltaje vs. Densidad de corriente (J-V) obtenida a partir de la curva I-V y el área activa de las muestras. En rojo, la curva en condiciones de iluminación y la curva azul en condiciones de oscuridad. (pág. 39)
- Figura 25:** Efectos en la curva J-V a) causados por el descenso en  $R_p$ . b) causados por el aumento de  $R_s$ . (pág. 40)
- Figura 26:** Representación de los niveles energéticos de los distintos materiales utilizados. (pág. 43)
- Figura 27:** Absorbancias obtenidas para cada configuración de PAL estudiada. a) Absorbancias de la PAL con PTQ10 en sistema binario y ternario. b) Absorbancias de la PAL con PM6 en sistema binario y ternario. (pág. 44)
- Figura 28:** a) Comparación de las distintas configuraciones de la PAL en dispositivos con capas evaporadas. b) EQE de las muestras fabricadas con PM6:DTY6 y PTQ10:DTY6. (pág. 44)
- Figura 29:** Comparación de las curvas J-V de las muestras con PM6 con o sin IDIC y en dispositivos evaporados o impresos. Graficas obtenidas de las celdas más representativas de cada configuración. (pág. 45)
- Figura 30:** a) Esquema de las muestras obtenidas con gradiente para el estudio de optimización de grosores para dispositivos semitransparentes. b) Eficiencias medidas según grosor de la muestra y  $J_{sc}$  según grosor de la muestra d)  $R_s$  según grosor de la muestra. (pág. 47)
- Figura 31:** a) sustratos utilizados para los dos tipos de muestras, en amarillo el área activa delimitada. b)  $V_{oc}$  obtenido para muestras de ambas áreas. c) PCE % obtenido para muestras de ambas áreas. d)  $J_{sc}$  obtenido para muestras de ambas áreas. e)  $I_{sc}$  obtenido para muestras de ambas áreas. (pág. 48)
- Figura 32:** Curva J-V de los dispositivos más representativos impresos sobre sustrato rígido y sobre sustrato flexible. (pág. 49)
- Figura 33:** a) Esquema del diseño del sustrato, con la Ag evaporada (rectángulos blancos) y la capa de AgNWs estructurada formando cada píxel (rectángulos marrones). b) Curvas J-V de los pixeles más representativos de cada muestra. (pág. 50)
- Figura 34:** Estadística extraída de las celdas del experimento, comparando pixeles de ITO y pixeles de AgNWs. (pág. 51)
- Figura 35:** a) curvas J-V más representativas de cada muestra fabricada. b) Imagen en el microscopio de la capa de AgNWs:ZnO. c) Perfilómetro obtenida de la capa de AgNWs:ZnO. (pág. 51)
- Figura 36:** a) Estadística de los  $V_{oc}$  obtenidos de las distintas muestras fabricadas con cada configuración. b) Estadística de los  $J_{sc}$  obtenidos de las distintas muestras fabricadas con cada configuración. c) Estadística de los PCE obtenidos de las distintas muestras fabricadas con cada configuración. d) Comparativa de las curvas J-V obtenidas de las muestras más significativas de cada configuración. (pág. 52)

**Figura 37:** Curvas J-V de las muestras con mejor funcionamiento de cada configuración. a) muestras con PAL de P3HT:o-IDTBR. b) muestras con PAL PM6:DTY6. (pág. 54)

**Figura 38:** a) esquema de la configuración del módulo. b) imagen de la probeta fabricada y estructurada. (pág. 55)

**Figura 39:** a) Curvas J-V más significativas de los módulos fabricados con cada PAL. b) Curvas J-V del módulo con la PAL ternaria. De izquierda a derecha se muestran las curvas resultantes de medir el módulo sumando celda a celda (la primera curva corresponde a la medición de una celda, la segunda a la suma de la primera con la segunda...). (pág. 56)

**Figura 40:** a) esquema de la configuración del módulo. b) esquema de la estructuración realizada para generar las interconexiones en los módulos. c) *stack* de cada muestra, indicando después de que capa se ha realizado cada estructuración. **Figura 41:** Curvas J-V de cada configuración de módulo impreso midiendo las 12 celdas juntas. (pág. 57)

**Figura 41:** Curvas J-V de cada configuración de módulo impreso midiendo las 12 celdas juntas. (pág. 57)

**Figura 42:** a) Curvas J-V resultantes de medir el módulo con la configuración 2. De izquierda a derecha, se ha medido el módulo sumando cada vez una nueva celda. b) Representación de la evolución del  $V_{oc}$  y de la  $J_{sc}$  a medida que se suman celdas a la medición del módulo. (pág. 58)

**Figura 43:** a) Esquema de los dos módulos comparados, arriba el módulo de vidrio y abajo el de PET. b) curvas J-V de los módulos fabricados sobre sustrato rígido y flexible. (pág. 59)

**Figura 44:** curvas J-V obtenidas para cada grosor de PAL de 22mg/ml y la curva de la mejor muestra obtenida con concentración 33mg/ml. (pág. 60)

**Figura 45:** Curvas J-V comparando el módulo opaco con el impreso, ambos en sustratos PET-ITO y de 6 celdas interconectadas en serie. (pág. 62)

**Figura 46:** Muestras de módulos OPV sobre sustrato flexible. a) Módulo de área pequeña (2.67 cm<sup>2</sup>). b) Módulo de área grande (17.28 cm<sup>2</sup>). (pág. 63)

**Figura 47:** a) Curva I-V del módulo de área grande comparado con la curva del módulo de área pequeña. b) Curva J-V del módulo de área grande comparado con la curva del módulo de área pequeña. (pág. 64)

**Figura 48:** área activa perdida debido al ancho de las líneas de la estructuración y a la distancia entre ellas. (pág. 65)

**Figura 49:** Comparativa de las interconexiones generadas con punzón con las generadas con el peine. a) distancia entre P2 y P3 de las interconexiones generadas con punzón. b) distancia total de la área muerta, en las interconexiones generadas con peine. c) ITO con *cracks* generados con el peine. (pág. 66)

**Figura 50:** a) esquema de la configuración de la muestra inyectada. b) Foto de una muestra inyectada con TPU. (pág. 66)

**Figura 51:** Resultado obtenidos de las muestras preparadas con la *Estrategia 1*. a) Fotografía de una muestra ejemplo inyectada con TPU. b) y c) Fotografía de dos muestras ejemplo inyectadas con PC. (pág. 67)

**Figura 52:** Distintas configuraciones inyectadas durante la inyección de la *Estrategia 2*. (pág. 68)

**Figura 53:** Muestras inyectadas sin film barrera. a y b) inyectadas con TPY. c y e) inyectadas con PC. (pág. 69)

**Figura 54:** Resultado de la inyección de muestras pequeñas con encapsulante con TPU y con PC. (pág. 69)

**Figura 55:** Resultado de la inyección de muestras grandes con encapsulante con TPU y con PC. (pág. 70)

**Figura 56:** Estampación de las muestras en la zona de los conectores. (pág. 70)

**Figura 57:** Distintos diseños para los conectores de las muestras inyectadas en la *Estrategia 3*. (pág. 71)

**Figura 58:** Falta de llenado de las piezas inyectadas con TPU. (pág. 71)

**Figura 59:** Efectos en los conectores de la inyección de PC. a) conectores para las muestras pequeñas. b) conectores para las muestras de ITO o AgNWs. (pág. 71)

**Figura 60:** Defectos de inyección localizados en las piezas inyectadas con PC. (pág. 72)

**Figura 61:** Muestras con BE de *Flextrode* inyectadas con TPU. Resultados antes y después de inyección, para los dos tipos de PAL. (pág. 74)

**Figura 62:** Imágenes de LBIC tomadas a una misma muestra antes y después de la inyección con **TPU**. a) Muestra de *Flextrode* + P3HT:o-IDTBR b) Muestra de *Flextrode* + PM6:DTY6. (pág. 74)

**Figura 63:** Muestras con BE de ITO inyectadas con TPU. Resultados antes y después de inyección, para los dos tipos de PAL. (pág. 74)

**Figura 64:** Imágenes de LBIC tomadas a una misma muestra antes y después de la inyección con **TPU**. a) Muestra de ITO + P3HT:o-IDTBR b) Muestra de ITO+ PM6:DTY6. (pág. 74)

**Figura 65:** Muestras con BE de *Flextrode* inyectadas con PC. Resultados antes y después de inyección, para los dos tipos de PAL. (pág. 75)

**Figura 66:** Imágenes de LBIC tomadas a una misma muestra antes y después de la inyección con **PC**. a) Muestra de *Flextrode* + P3HT:o-IDTBR b) Muestra de *Flextrode* + PM6:DTY6. (pág. 76)

**Figura 67:** Muestras con BE de ITO inyectadas con PC. Resultados antes y después de inyección, para los dos tipos de PAL. (pág. 76)

**Figura 68:** Imágenes de LBIC tomadas a una misma muestra antes y después de la inyección con **PC**. a) Muestra de ITO + P3HT:o-IDTBR b) Muestra de ITO + PM6:DTY6. (pág. 76)

## Índice de tablas

- Tabla 1.** Resumen de los sustratos utilizados en los experimentos que contiene el trabajo. (pág. 18)
- Tabla2:** resumen de los materiales para la PAL utilizados en el proyecto. (pág. 20)
- Tabla 3:** Condiciones de inyección utilizadas para la inyección de las muestras. (pág. 38)
- Tabla 4:** Parámetros obtenidos de la muestra más representativa de cada configuración. (pág. 44)
- Tabla 5:** parámetros obtenidos para 3 grosores. (pág. 47)
- Tabla 6:** parámetros obtenidos para las áreas de dispositivo distintas, datos del más representativo. (pág. 48)
- Tabla 7:** parámetros obtenidos de los dispositivos más representativos impresos sobre sustrato rígido (vidrio) y sobre sustrato flexible (PET-ITO). (pág. 49)
- Tabla 8:** Stack de las muestras fabricadas sobre *Flextrode*. (pág. 54)
- Tabla 9:** Stack de las muestras fabricadas sobre ITO. (pág. 54)
- Tabla 10:** Stack de las muestras fabricadas sobre AgNWs. (pág. 54)
- Tabla 11:** Parámetros obtenidos de las muestras más significativas de cada configuración. Para todas las configuraciones se muestran los parámetros obtenidos con la medición de todo el módulo, y en la última fila están los parámetros obtenidos de una sola celda. (pág. )
- Tabla 12:** Parámetros obtenidos de cada configuración de módulo impreso. (pág. 47)
- Tabla 13:** Parámetros resultantes de medir el módulo con la configuración 2, de una celda o de la suma de todas las celdas. (pág. 48)
- Tabla 14:** Resultados obtenidos para los módulos de 6 celdas interconectadas en serie, con distintos grosores de PAL con concentración 22mg/ml. (pág. 60)
- Tabla 15:** Resultados obtenidos para los módulos con distintos grosores de PAL con concentración 22mg/ml. (pág. 60)
- Tabla 16:** Orden de la estructuración seguido para comprobar el efecto de la interna cara en la funcionalidad de las muestras evaporadas. (pág. 62)
- Tabla 17:** Parámetros obtenidos para la muestra PAL+HTL+P2/TE+P3 y PAL+P3/HTL+TE+P3. (pág. 62)
- Tabla 18:** Parámetros obtenidos para el módulo impreso, comparados con los parámetros del mejor modulo opaco de PAL 22 mg/ml. (pág. 63)
- Tabla 19:** Parámetros obtenidos con los módulos de área pequeña (6 celdas) y área grande (6 celdas). (pág. 64)
- Tabla 20:** Evolución de la resistencia de los BE después de ser preparados para la inyección e inyectados con TPU. (pág. 73)
- Tabla 21:** Evolución de la resistencia de los BE después de ser preparados para la inyección e inyectados con PC. (pág. 73)
- Tabla 22:** Presupuesto del proyecto invertido en capital humano. (pág. 81)
- Tabla 23:** Presupuesto del proyecto invertido en la utilización de equipos. (pág. 82)
- Tabla 24:** Presupuesto del proyecto invertido en materiales. (pág. 82)
- Tabla 25:** Presupuesto total del proyecto. (pág. 83)



## 1. Introducción

Este proyecto se ha realizado durante las prácticas de máster realizadas en el centro tecnológico EURECAT. El trabajo se ha desarrollado entre las líneas de *In-mold electronics* (IME) y *Printed sensors & actuators* (PSA) de la unidad de *Functional Printing & Embedded Devices* de EURECAT de Mataró. Los proyectos GAIAPrint y MADRAS, desarrollados por la unidad, han servido de base para el planteamiento del trabajo. La parte de diseño de *stack* y configuración de módulos flexibles se ha planteado dentro del proyecto GAIAPrint, donde se está trabajando en el escalado de módulos OPV para ser aplicados como fuente de alimentación de dispositivos autónomos de baja potencia. La parte de inyección se ha desarrollado en el marco del proyecto MADRAS donde se está estudiando, entre otras cosas, como incorporar electrónica orgánica impresa en piezas inyectadas.

### 1.1. Alcance del trabajo

Este proyecto pretende dar el primer paso en la integración de módulos fotovoltaicos orgánicos en piezas poliméricas procesadas mediante inyección. Para ello se buscará dotar los dispositivos fotovoltaicos orgánicos de las características necesarias para poder soportar el proceso de inyección.

Como existen una gran variedad de diseños de OPVs, técnicas para fabricarlos y variables que pueden verse afectadas durante la inyección, se han establecido unos puntos que delimitan el alcance de este proyecto:

- Fabricación de OPVs con la mayor eficiencia que permitan los métodos de fabricación y materiales disponibles.
- Fabricación de OPVs 100% impresos.
- Fabricación de OPVs con capas evaporadas, para mejorar las eficiencias logradas y comprobar cómo les afecta el proceso de inyección.
- Inyección de los distintos OPVs fabricados para ver cómo les afecta el proceso en los elementos que los conforman.
- Comprobación la funcionalidad de los módulos y dispositivos antes y después de la inyección y de los pasos previos a ésta.

### 1.2. Objetivos

Este proyecto propone dos objetivos principales. En primer lugar, se pretende fabricar módulos fotovoltaicos orgánicos, flexibles y mediante técnicas de impresión. Una vez fabricados, el siguiente objetivo se centra en establecer los parámetros de proceso para poder integrar estos módulos en

piezas plásticas inyectadas. Para poder realizar el proyecto, se han dividido estos objetivos principales en objetivos específicos.

Para la fabricación de módulos fotovoltaicos orgánicos:

- Estudio y optimización preliminares de distintos materiales y configuraciones para la arquitectura multicapa de los módulos (tanto 100% impresos como intercalando técnicas de evaporación).
- Optimización de los parámetros de impresión de las distintas capas.
- Estudio del efecto en el cambio de sustrato y en el escalado en el funcionamiento de las celdas.
- Optimización del diseño y la estructuración de las distintas configuraciones de los módulos.

Integración de los módulos fotovoltaicos orgánicos en piezas inyectadas:

- Diseño de métodos de encapsulación para preparar los módulos para la inyección y protegerlos para su posterior vida útil.
- Búsqueda de materiales compatibles con la inyección, valorando propiedades clave como la capacidad barrera, la adhesión y la transparencia.
- Búsqueda de configuraciones óptimas para conseguir inyectar las muestras sin perjudicar su funcionalidad.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Energía solar fotovoltaica

Cada vez es más evidente que es fundamental apostar por energías de fuentes renovables y de fácil acceso. Una de las energías renovables con mayor potencial actualmente es la energía solar fotovoltaica. Si nos fijamos en la radiación que llega cada día a la Tierra, solo 1h de esta radiación equivaldría a 1 año de consumo eléctrico anual global. Pero aún faltan por solucionar muchos problemas referentes a su aprovechamiento, ya que la potencia efectiva por área es baja de 5 a 20 W/m<sup>2</sup>. Actualmente con la eficiencia de los generadores fotovoltaicos, serían necesarias áreas cubiertas de más de 2,500 Km<sup>2</sup> para aproximarse a esta referencia [1].

Por lo que se refiere al estado de la energía solar fotovoltaica, actualmente las instalaciones fotovoltaicas de silicio son las más utilizadas, con una media de producción de 10 W/m<sup>2</sup>. Seguidamente se encuentra la energía solar térmica, con una media generada de 3,7 W/m<sup>2</sup>. En total, la fotovoltaica basada en el silicio tiene la mayor cuota de mercado, cubriendo un 93% de la producción fotovoltaica actual a nivel mundial. El dominio del silicio es debido a sus altas eficiencias, superiores al 20%, su gran vida útil, en muchos casos superior a 25 años y su coste moderado [2]. El principal inconveniente de esta tecnología es su elevado coste de fabricación, ya que se requieren altas temperaturas para el procesamiento de los materiales.

Como alternativas a las placas de Si convencionales, se han desarrollado una gran cantidad de tecnologías, algunas de las cuales también han logrado eficiencias considerables. Entre ellas destacan los módulos basados en perovskitas, que han logrado rendimientos de hasta un 25% a escala laboratorio [3]. Los módulos basados en unión tándem de perovskitas y silicio, han llegado a aumentar esta eficiencia hasta un 29.5% [4], pero la presencia de plomo en su composición está dificultando su desarrollo [5]. Otra alternativa que presenta buenas eficiencias son los módulos basados en arseniuro de galio (GaAs-PV), pero debido a que contienen materiales raros, presentan elevados costes de producción. La principal ventaja que tienen es que son muy estables bajo la radiación espacial, por esto son muy utilizadas en aeronáutica [6]. Otras tecnologías destacables, aunque de menor rendimiento, son las basadas en telururo de cadmio (CdTe) y en un material semiconductor basado en cobre, indio, galio y selenio (CIGS) (Figura 1).

Otra de las tecnologías que se está desarrollando como alternativa al Si, son los módulos solares orgánicos (OPV), que han tomado protagonismo en los últimos 10 años, pasando de eficiencias del 7% a más del 20%. Aunque la mayoría de los dispositivos y módulos que se generan actualmente están aún en escala laboratorio, esta tecnología se sigue investigando y ya se está escalando a nivel industrial, porque algunas de sus propiedades resultan muy interesantes. Para la fabricación de OPV no son

necesarios elementos nocivos ni materiales raros y no se requieren temperaturas superiores a los 150°C. Su fabricación por disolución permite una fabricación a gran escala económica, ya que se pueden utilizar técnicas tradicionales de impresión [7], que también permiten utilizar sustratos finos y flexibles otorgando propiedades mecánicas muy interesantes.

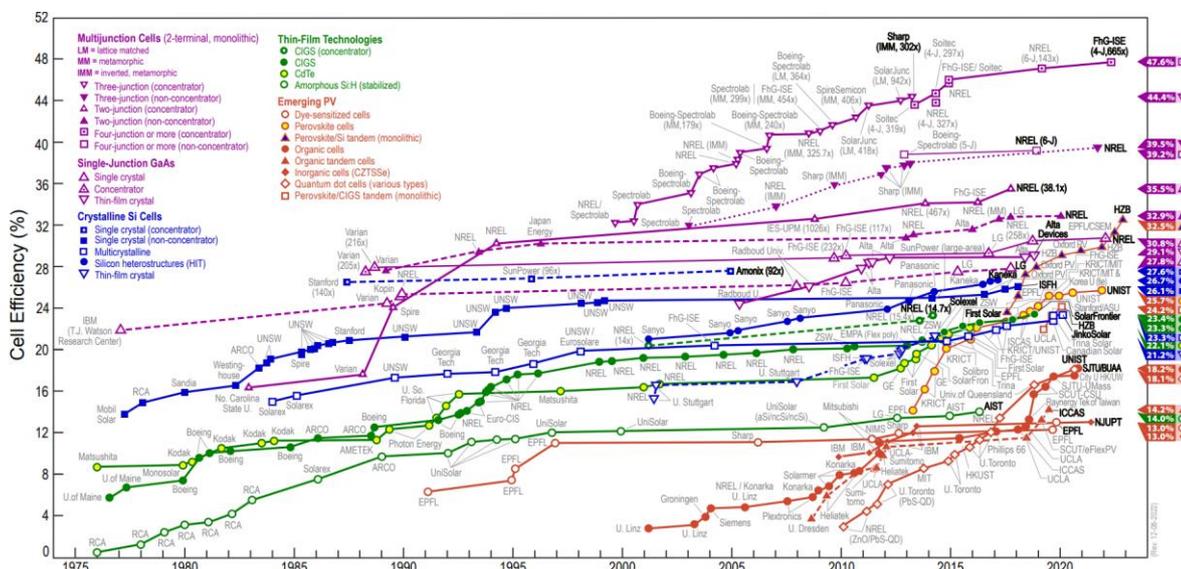


Figura 1: Evolución de la eficiencia obtenida por las distintas tecnologías fotovoltaicas, estudio realizado por National Renewable Energy Laboratory (NREL) [8]

## 2.2. Fotovoltaica orgánica (OPV)

### 2.2.1. Funcionamiento de la fotovoltaica orgánica

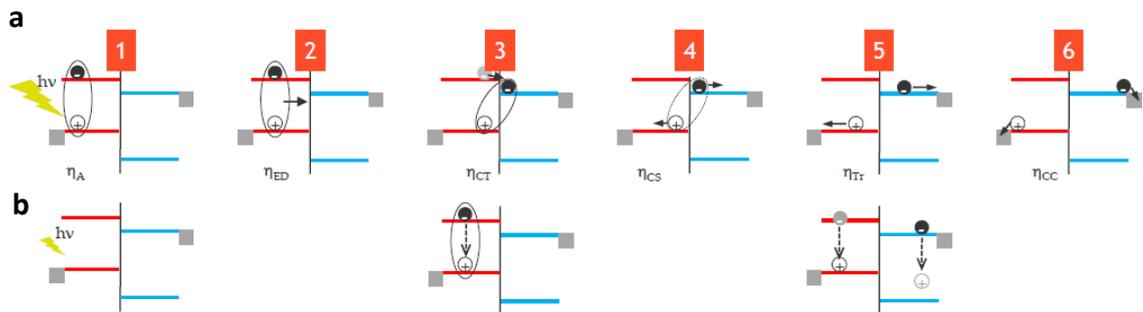
La principal diferenciación de la fotovoltaica orgánica, es la naturaleza del material fotoactivo en el que se produce la extracción de carga. Así como en el resto de los dispositivos fotovoltaicos se utilizan semiconductores inorgánicos, en el caso de los OPV se utilizan semiconductores de base carbono. Estos semiconductores se disponen en la capa fotoactiva (PAL) de los OPV, donde se produce el efecto fotovoltaico, es decir, se genera fotocorriente a partir de la absorción de fotones.

Los materiales semiconductores orgánicos, a diferencia de los inorgánicos, no presentan banda de valencia y de conducción; en su lugar presentan los niveles HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Estos niveles energéticos tienen su origen en la conjugación de las moléculas que los conforman, es decir, sus cadenas de carbono están formadas por enlaces simples y dobles de forma alternada [9]. La diferencia energética entre estos niveles se denomina Band gap ( $E_g$ ) y, de forma análoga a los semiconductores inorgánicos, coincide con la energía

necesaria para que los electrones puedan promocionar de la banda de valencia a la de conducción; en este caso, del nivel HOMO al LUMO.

Aunque las primeras PAL que se plantearon estaban formadas únicamente por un polímero semiconductor, se observó que al combinar dos de estos materiales, con energías en los niveles HOMO y LUMO ligeramente distintas, se conseguía mejor extracción de carga [10]. En este sistema el material con nivel LUMO de menor energía, hace el papel de material aceptor (material tipo n) y el material con mayor energía en el nivel, de material donante (material tipo p).

Para generar fotocorriente, en las PAL constituidas por materiales tipo n y tipo p, se suceden una serie de eventos, desde la absorción de un fotón hasta la aportación de corriente al circuito externo (Figura 2):



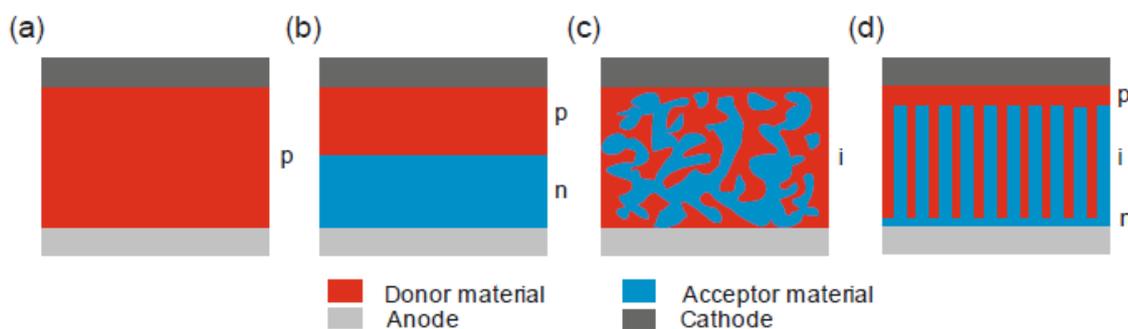
**Figura 2:** a) Esquema del proceso de generación de fotocorriente un material semiconductor orgánico constituido por dos materiales (uno donante y el otro aceptor de electrones). b) posibles fuentes de pérdida de fotocorriente promovida por distintos factores.

1. Un fotón incide sobre el material fotoactivo donde se genera un excitón (par electrón-hueco). En un excitón el electrón ha saltado al orbital de mayor energía y menor ocupación LUMO y se ha formado un hueco en el nivel HOMO. Debido a la baja constante dieléctrica del material, este excitón puede recombinar con facilidad, a diferencia de lo que ocurre en materiales fotosensibles inorgánicos (no excitónicos).
2. El excitón puede viajar una cierta distancia (del orden de los 10nm) [11] por los dominios del semiconductor orgánico.
3. Cuando el par electrón-hueco llega a la interfaz entre ambos materiales, como el nivel LUMO del material aceptor tiene un nivel energético menor al del LUMO del donante, pero suficientemente cercano, el electrón puede saltar sin la posibilidad de volver a su estado anterior.
4. Disociación del excitón en la intercara del material donante y aceptor.
5. Una vez separado el excitón, las cargas libres son transportadas a través de los niveles energéticos correspondientes de cada material.

6. Las cargas llegan a los electrodos, donde se recoge la corriente generada.

Durante este proceso, se puede perder corriente debido distintas causas. Si la capa activa es demasiado fina, no se absorbe toda la radiación incidente, perdiendo así eficiencia en el área activa (Figura 2. b. 1). Si el dominio de cada material es demasiado grande, los excitones recombinan antes de poder llegar a una interfaz, ya que el excitón solo puede difundir distancias del orden de nanómetros (Figura 2. b. 3). Finalmente, las cargas libres también pueden recombinarse en su camino hacia el electrodo, si no existe continuidad del material o la distancia a recorrer es demasiado grande (Figura 2. b. 5).

Para aumentar las eficiencias de los OPV, el diseño de la capa activa se ha ido optimizando. Inicialmente, las celdas solares orgánicas estaban constituidas de una PAL de un solo material, capaz de formar excitones con la radiación solar. Pero los materiales de los que se componían tenían una baja capacidad de separar carga y esto sumado a la baja longitud de difusión del excitón formado, hacia que estos dispositivos no logran eficiencias elevadas. (Figura 3. a) [12]. Para solucionar el problema, se planteó un diseño con una PAL en formato bicapa, formada por dos capas de materiales distintos, uno tipo n y uno tipo p (Figura 3. b) [13]. Gracias a este diseño, en la intercara entre ambas capas se produce una división de cargas más eficiente que en el caso anterior, pero sigue existiendo el problema de la capacidad limitada de difusión del excitón de los semiconductores orgánicos.



**Figura 3:** Representación de los distintos diseños de PAL para dispositivos OPV [14].

Para hacer que el viaje del excitón no supere los 10nm de distancia, la primera solución planteada fue crear una PAL bicapa con un grosor total menor de 20nm. En estas capas, la eficiencia no mejoraba debido a la baja absorción de fotones, producida por el limitado grosor de la capa activa.

Actualmente se está trabajando en la fabricación de capas activas constituidas por dos materiales (como en el caso anterior) o más, pero en lugar de estar separados en dos capas, están dispuestos como una mezcla heterogénea de material donante y aceptador con dominios del orden de nanómetros (Figura 3. c). De este modo se minimiza el recorrido que deben hacer los excitones para disociarse, pero permitiendo mantener grosores elevados de capa activa, maximizando así su capacidad de absorción de luz [15].

El principal problema de esta configuración reside en garantizar la continuidad de los dominios para que estos puedan conducir la carga hacia el electrodo correspondiente. Idealmente, los dos materiales se deberían disponer en formato interdigitado (Figura 3. d) [16] [17]

Otra estrategia que se utiliza para mejorar la extracción de carga en los dispositivos OPV, es la incorporación de una capa entre la PAL y el electrodo, tanto superior como inferior, que sirva de “escalón” entre los niveles energéticos de los materiales de la capa activa y los electrodos. La configuración energética en cascada ayuda tanto a extraer la carga correspondiente como de barrera para la carga opuesta. Su presencia, también ayuda a formar una frontera más estable entre los electrodos, contribuyendo a evitar el contacto entre ellos [18]. Estas capas se denominan capa transportadora de electrones (ETL) en el caso del ánodo y capa transportadora de huecos (HTL) en el caso del cátodo.

A nivel eléctrico, el funcionamiento de un OPV es parecido al de una celda solar inorgánica, y para definir como le pueden afectar distintos elementos de su estructura, se puede simplificar mediante el circuito equivalente de la Figura 4. Donde  $I_{ph}$ , es la fuente de energía, en este caso los fotones procedentes de la luz.  $I_{0,n}$ , el diodo que proporciona la corriente de saturación,  $R_p$ , la resistencia en paralelo que simula las fugas de corriente y  $R_s$ , la resistencia en serie que simula la resistividad de los semiconductores y sus interfases. Idealmente  $R_p$  debería ser infinita y no existir  $R_s$ . [9]

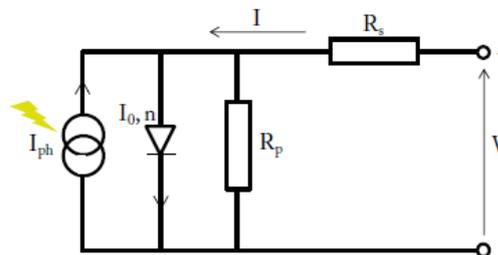


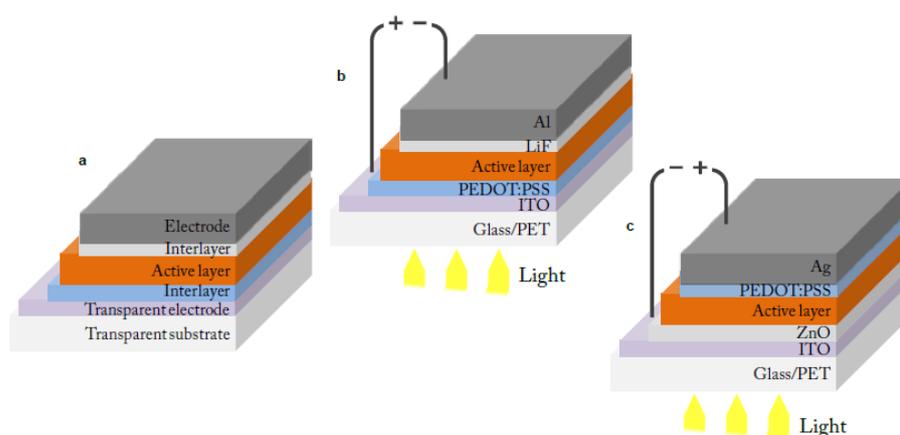
Figura 4: Circuito equivalente de una celda solar OPV. [9]

### 2.2.2. Arquitectura de una celda OPV

El esquema básico de un OPV consta de una capa fotoactiva PAL, donde se produce el efecto fotovoltaico, rodeada de electrodos que recogen la carga. Para ayudar a la extracción de carga se suelen añadir una capa entre cada electrodo y la PAL, la HTL y la ETL. Normalmente este tipo de dispositivos está dispuesto en formato multicapa, donde cada componente está formado de una capa del material que lo constituye (Figura 5. a). Todas las capas se apilan en el orden correspondiente, formando un *stack* final de aproximadamente 500 nm según los materiales utilizados. [14]

Para maximizar la absorción de fotones, es primordial que la luz llegue a la máxima extensión de la capa activa. El hecho de que ésta deba estar en contacto por un lado por la ETL y un electrodo y por el otro por la HTL y el otro electrodo, hace primordial que por lo menos uno de los dos lados deje pasar las longitudes de onda correspondientes a la absorción de luz en la capa activa.

En este contexto, existen dos diseños de disposición multicapa para formar un dispositivo OPV. Estos se denominan composición convencional (Figura 5. b) y composición invertida (Figura 5. c). En la arquitectura convencional, el electrodo por el que entra la luz en el dispositivo es el que recoge la carga positiva y en la composición invertida, en el electrodo transparente se recoge la carga negativa.



**Figura 5:** a) composición multicapa de una OPV. b) composición convencional de un OPV. c) Composición invertida de un OPV. [9]

Actualmente la disposición más utilizada es la invertida, ya que el electrodo transparente que ha mostrado mejores rendimientos hasta el momento es el compuesto por óxido de indio y estaño (ITO) y este presenta inestabilidad en contacto con el PEDOT:PSS que es el material con mejores rendimientos como HTL [19].

### 2.2.3. Arquitectura de un módulo OPV

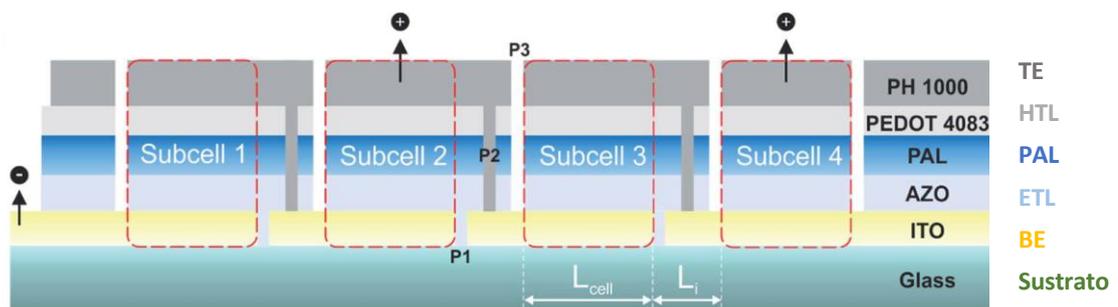
Con el fin de extraer mayor potencia de las celdas OPV, para así poder implementarlas como generadores de energía solar fotovoltaica, se ha planteado el escalado de las celdas OPV a módulos. Para aumentar la corriente producida, es necesario aumentar el área de material fotoactivo o bien interconectar distintas celdas en paralelo. Por otro lado, conectando distintas celdas en serie, se obtiene la suma de la diferencia de potencial total, es decir, se suma el voltaje de las celdas.

Para generar las interconexiones en una estructura multicapa se requiere de la eliminación de material depositado en ciertas zonas del *stack*. Estas zonas se denominan P1, P2 y P3 y conforman líneas perpendiculares a la dirección de la conexión en serie, que tienen distintas funcionalidades.

P1, Es la primera estructuración que se hace en el módulo, sirve para separar el electrodo inferior (BE) de las distintas celdas que conforman el módulo. (Figura 6)

P2, Sirve para dejar a la vista el BE antes de depositar el electrodo superior (TE), para que estos dos entren en contacto. (Figura 6)

P3, Delimita el área del electrodo superior de cada celda, diferenciando finalmente el área de cada celda individual. (Figura 6)



**Figura 6.** Esquema de las estructuraciones generadas para lograr la conexión en serie de 4 celdas OPV. Se destaca en rojo el área activa resultante tras la estructuración. [20]

Las distintas estructuraciones realizadas marcan los límites de las celdas que constituyen los módulos (en el caso de la Figura 6, el módulo está compuesto por 4 celdas), el área activa de cada celda es la delimitada entre la estructuración P3 y P1 (rectángulo rojo de la Figura 6).

Un aspecto para tener en cuenta a la hora de diseñar las interconexiones es el espacio que deben ocupar, ya que este área no generará corriente y esto hará que el módulo sea menos eficiente. Para cuantificar este fenómeno se utiliza el concepto factor de relleno GFF, que es la relación entre el área activa y el área total [21].

Existen distintas estrategias para la estructuración de los módulos, dependiendo de los materiales utilizados y las técnicas de deposición. Para poder generar las líneas P1, P2 y P3, se puede, directamente no imprimir el material de la capa correspondiente en las zonas de la estructuración, mediante una técnica de impresión que lo permita, o remover el material después de la impresión.

Las técnicas de impresión que permiten generar este tipo de patrones son las utilizadas en fabricación a mayor escala, las que se basan en técnicas *roll to roll* (R2R). Se logra imprimir las capas de forma discontinua mediante la utilización de máscaras en los cabezales o mediante la utilización de pantallas de serigrafía. Con estas técnicas se han logrado fabricar módulos OPV impresos de eficiencias significativas como un 2.44% [22]. A escala más pequeña también se puede lograr este tipo de estructuración mediante la utilización de máscaras en el dispositivo de impresión Slot-die.

Cuando se refiere a estructuración de capas no impresas, estas normalmente se generan mediante evaporación térmica, utiliza para la fabricación de algunas capas de HTL o electrodo superior o las técnicas de deposición utilizadas para el ITO. En este caso la estructuración se logra utilizando máscaras durante el proceso de deposición. Estas máscaras son capaces de generar interlineados más finos.

Por lo que se refiere a las técnicas de eliminación de material, la más utilizada actualmente a nivel laboratorio es la ablación láser. Esta técnica permite eliminar una gran variedad de materiales y actualmente es la que ha logrado generar las interconexiones más finas. Con esta técnica se han logrado, por ejemplo, interconexiones de unas 200  $\mu\text{m}$  en módulos [23].

Finalmente, es necesario mencionar la utilización de técnicas más rudimentarias, como la de utilizar un punzón y una guía para generar la estructuración de forma manual. El punzón debe ser lo suficientemente duro para eliminar el material impreso, pero se debe evitar que dañe las capas adyacentes. Esta técnica se utiliza a escala laboratorio como alternativa económica y rápida al láser.

#### 2.2.4. Estado del arte de las celdas y módulos OPV

Actualmente se está investigando en distintas líneas, con el fin de mejorar la eficiencia de los OPV. Optimizando los materiales que conforman la capa activa, buscando como mejorar la extracción de carga mediante mejores materiales para las capas HTL y ETL, buscando electrodos menos resistivos, mejorando sus propiedades ópticas... Por otro lado, también se está trabajando en el escalado de la tecnología, para poder producir módulos solares de mayor área activa para generar mayor potencia eléctrica. En esta línea, se están buscando soluciones para mejorar las interconexiones y la homogeneidad de las capas.

Por lo que se refiere a la evolución de la composición de la capa activa, las primeras eficiencias considerables se lograron con sistemas compuestos por aceptores basados en fullerenos (PC60BM, PC70BM o ICBA) combinados con el polímero donante P3HT, que alcanzaron hasta un 6 % [24]. Esta composición de capa activa fue también la primera que logro buenas eficiencias en OPV de gran escala [25]. Posteriormente y gracias al desarrollo de donantes poliméricos especialmente diseñados para mejorar la absorción de luz solar, se llegaron a eficiencias de alrededor del 9 %. Ya que estos polímeros son capaces de captar longitudes de onda con mayor densidad de potencia (450-600 nm) [26].

El siguiente gran avance se logró con el desarrollo de aceptores no basados en fullerenos, los NFAs, estas moléculas permiten ser diseñadas de formas estratégicas para aumentar la eficiencia de los OPV que las contienen. En esta línea se superó el 12 % de eficiencia, gracias a que dentro de la misma molécula se incorporó una parte tipo donante y otra tipo aceptor, conectadas por una región intermedia que cumple la función de escalón energético. Gracias a esta arquitectura, se consigue dentro de la molécula un efecto *push-pull* que promueve la extracción de carga [27]. También se

consiguió superar el 16 % de PCE en dispositivos OPV gracias a la adición de átomos de cloro y flúor a los NFA [28]. Este efecto se logró debido al aumento en la absorción en infrarrojo cercano causado por la presencia de estos elementos. Gracias a que los NFAs son relativamente fáciles de modificar molecularmente, se pueden probar composiciones con características distintas que permitan seguir aumentando las eficiencias de los OPV [29].

Paralelamente se están desarrollando sistemas donante-aceptor poliméricos que presentan mayor estabilidad, procesabilidad y resistencia mecánica que los sistemas que incorporan NFAs, por lo que se están estudiando su desarrollo [30] [31]. Aunque por el momento, su eficiencia no ha logrado superar la obtenida con NFAs, debido a la capacidad limitada de absorción de la luz de estos materiales, se han logrado eficiencias del 15.2 % en dispositivos y del 14.7 % en módulos de área pequeña [32].

Otros sistemas estudiados para la PAL de los OPV, son los compuestos por moléculas pequeñas. Estos sistemas presentan mayor rendimiento que los de donante-aceptor polimérico de molécula grande, ya que tienen una gran capacidad de captación de luz. Pero presentan limitaciones debido a que los materiales presentan una baja movilidad electrónica [33].

Actualmente se han reportado eficiencias por encima del 20 %. Por ejemplo, recientemente, se ha conseguido un 26 % de eficiencia con el *stack*: glass/ITO/PEDOT:PSS/PBQx-TCl:DTz-R3/PDINN/Ag. Para ello, la capa activa estaba optimizada para iluminación indoor de 500 lux, en dispositivos de área de 1 cm<sup>2</sup>. Con la misma configuración, pero en dispositivos de área grande (100 cm<sup>2</sup>), se ha logrado una eficiencia del 23 %. Por lo que se refiere a módulos, se están logrando eficiencias de alrededor de 14 %, por ejemplo, en módulos opacos con *stack*: ITI/PEDOT:PSS/PM6:DTY6/ PNDIT-F3NBr/Ag con una área activa de 18 cm<sup>2</sup> repartida en 5 subceldas, han logrado un 14.4 % de eficiencia y un 11.6 % en semitransparentes [34]. Sobre sustrato flexible se ha llegado hasta un 13 % en áreas de 100 cm<sup>2</sup> [35].

Por lo que se refiere a la aplicabilidad de esta tecnología, actualmente existen empresas como *Epishine* [36][36], *InfinityPV* [37], *Sunew* [38] o *Heliatek* [39] que han empezado a comercializar con estos dispositivos. Casi todas las empresas están apostando por *stacks* 100 % impresos, ya que se utilizan técnicas y materiales más económicos. Pero la empresa *Heliatek* incorpora procesos de evaporación en la cadena de producción que, aunque son más costosos, son capaces de generar OPV de mayor eficiencia.

Las principales aplicaciones que se barajan actualmente son, como fuente de energía de los dispositivos empleados en el internet de las cosas (IoT) o en fotovoltaica integrada en edificios. Utilizar OPV como fuente de alimentación de aparatos electrónicos de baja potencia, es interesante debido a algunas propiedades que diferencian esta tecnología de la fotovoltaica convencional [40]. Gracias a sus características, se pueden incorporar en piezas que pueden soportar poco peso, se pueden adaptar a

superficies irregulares o de geometrías complejas e incluso se pueden adaptar a espectros de luz concretos, pudiendo ser muy eficientes en iluminación de interiores.

Paralelamente, también se estudia su aplicación en elementos de mayor área, como para la generación eléctrica en las superficies de edificios, naves o vehículos [41][42]. Las propiedades que más se buscan en este campo también son su bajo peso y adaptabilidad, pero sobre todo son interesantes por su capacidad de seguir siendo productivos dejando pasar parte de la luz. Este último factor, abre las puertas a la incorporación de OPV en el sector agrícola, permitiendo dar doble funcionalidad a elementos como invernaderos o mallas protectoras de cultivos exteriores. Gracias a la composición de las capas, se puede tunear el rango de luz absorbida, de tal modo que sea complementaria a la que necesitan las plantas para crecer [43].

## 2.3. Técnicas de impresión para la fabricación de OPV

Uno de los objetivos de la tecnología OPV es conseguir trasladar las eficiencias logradas a nivel laboratorio a escala industrial. Para ello, uno de los puntos clave es conseguir que todas las capas que componen los OPV puedan ser impresas mediante procesos industriales. Actualmente, distintas líneas de investigación están centrándose en el desarrollo de tintas y procesos de impresión con este objetivo. Una tendencia que se sigue es utilizar técnicas que, aunque aún están a escala laboratorio, son compatibles con procesos R2R, para optimizar la fabricación de los dispositivos y posteriormente poder plantear su producción a gran escala.

En esta línea, muchos de los OPV planteados en distintos estudios, se fabrican mediante técnicas de impresión escalables como *Dr. Blade*, *Slot-die* o serigrafía. Muchas veces, estos estudios también emplean técnicas complementarias de deposición como la evaporación térmica. Esta tecnología no impresa, es mucho más costosa, pero actualmente es más estable y gracias a los buenos resultados que se consiguen fabricando capas como los electrodos, se utilizan para mantener alguna constante cuando se optimizan los parámetros de impresión de otras capas.

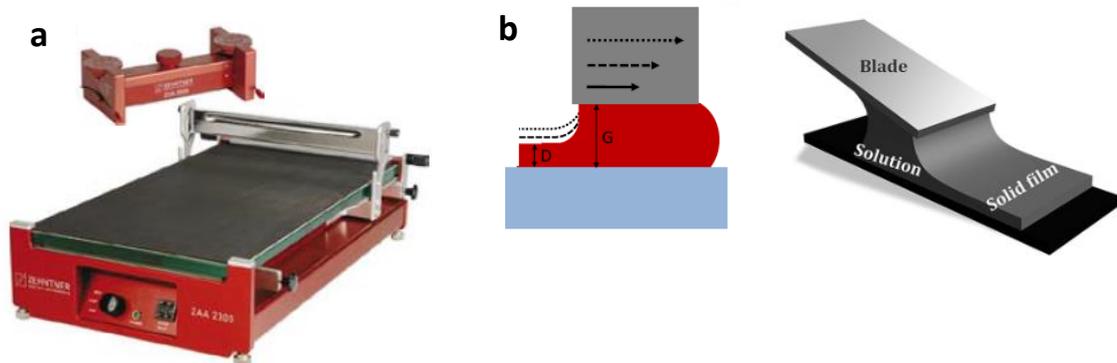
### 2.3.1. Dr. Blade

Es una de las técnicas más utilizadas para la fabricación de dispositivos OPV a escala laboratorio. Esta técnica permite recubrir áreas grandes, generando capas homogéneas y de un grosor controlado. A diferencia de otras técnicas, ésta no permite generar patrones a lo largo de los ejes X o Y, por lo que toda la superficie de la muestra quedara recubierta.

El equipo necesario para imprimir mediante esta técnica consta de una cuchilla que se dispone a una distancia conocida del sustrato a recubrir (de 10 a 500  $\mu\text{m}$  según las propiedades de la tinta y del

sustrato), una mesa donde se colocan las muestras y una barra que avanza a una velocidad controlable, arrastrando la cuchilla (Figura 7. a.).

Para imprimir se deposita tinta en el filo de la cuchilla mediante una micropipeta; al entrar en contacto con la superficie de la muestra, se genera un menisco (figura 7. b.). Una vez generado el menisco, un sistema empuja la cuchilla a una velocidad constante y controlada a lo largo de toda la superficie de impresión, dejando tras de sí una capa húmeda de la tinta. Esta capa, tarda un tiempo determinado en secar dependiendo de su composición, el grosor de la capa, la temperatura de la tinta y la temperatura del sustrato [44].



**Figura 7:** a) Equipo de Dr. Blade, equipo Zehntner ZAA 2300 con aplicador ZUA 2000 universal applicator utilizado en el proyecto. El equipo consta de una cuchilla de altura regulable, una mesa y una barra de empuje de velocidad constante y regulable. b) Esquema de la formación del menisco y avance de la cuchilla durante la impresión de una capa [9] [45].

Los parámetros que se deben controlar para poder obtener capas de distintos grosores son i) la velocidad de avance de la cuchilla, ii) la temperatura del sustrato, iii) la cantidad de disolución que conformará el menisco, iv) su composición y v) la distancia entre la cuchilla y la superficie, siendo la velocidad el parámetro con el que se consiguen variaciones de grosor más evidentes.

A mayores velocidades de deposición se consiguen grosores de capa menores. Esto es debido a que al imprimir a baja velocidad el menisco está más tiempo en contacto con la zona de impresión, permitiendo a la tinta que ha contactado con la superficie, retraerse i volver a formar parte del menisco, ya que esta tiene más afinidad con el menisco de la misma solución que con la superficie a imprimir. Esto no sucede al utilizar velocidades altas de deposición, ya que, si el menisco avanza a gran velocidad, las tensiones que atraen el líquido de la superficie al menisco actúan con menor medida, dejando tras de sí mayor cantidad de tinta [46].

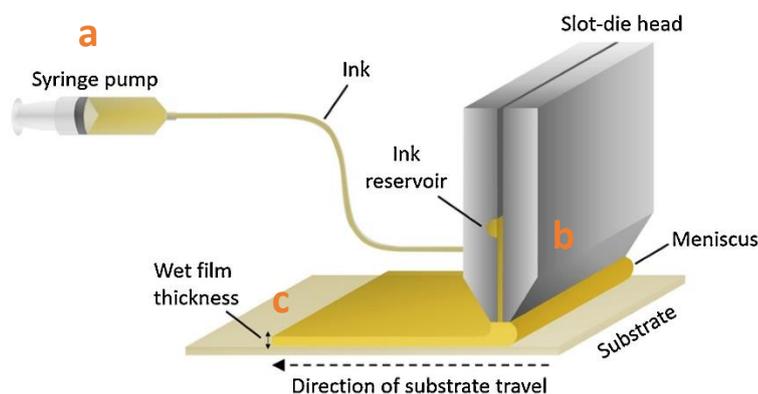
A la hora de imprimir la PAL con esta técnica existen limitaciones, ya que la impresión se produce a velocidades bajas. Si el disolvente utilizado tiene una velocidad de evaporación baja, es fácil que se

produzcan capas defectuosas en las que aparezcan agregados o dominios demasiado grandes de los materiales que componen la capa [44].

Aunque técnicas como el Spin-Coating [47] garantizan una velocidad de secado mayor y por lo tanto menor densidad de agregados y mejor control de la morfología resultante, la técnica *Dr. Blade*, está siendo mayormente estudiada y optimizada, porque es una técnica escalable a nivel industrial, ya que sus parámetros de impresión se pueden escalar a técnicas R2R industriales [48].

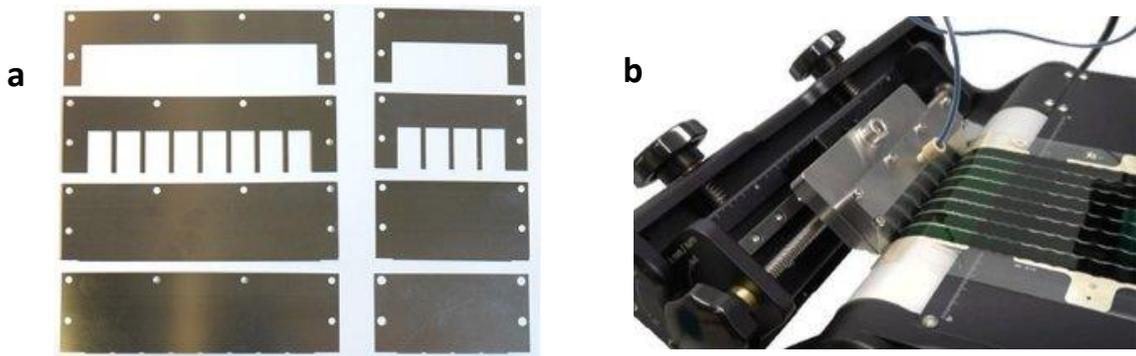
### 2.3.2. Solt-die

La técnica *slot-die* o recubrimiento por ranura, es otro método de impresión muy utilizado en OPV, ya que se considera una adaptación directa a escala laboratorio de una de las técnicas de R2R [49]. En esta técnica, la tinta fluye a través de un cabezal hueco hasta una cuchilla que está a una distancia determinada de la superficie a imprimir (Figura 8. a.). Al llegar a la cuchilla, la tinta forma un menisco entre el cabezal y el sustrato (Figura 8. b.). Una vez formado el menisco, el cabezal o el sustrato avanzan en una dirección a una velocidad constante y controlable (Figura 8. c.). Como la tinta fluye a través del cabezal desde un reservorio, el menisco no se pierde durante la impresión, permitiendo así imprimir mayor superficie que con la técnica *Dr. Blade*.



**Figura 8:** Esquema del funcionamiento de la técnica *Slot-die*, a. reservorio de tinta utilizada durante la impresión. b. cabezal de impresión. c. superficie impresa gracias al avance relativo entre el cabezal y la superficie de impresión.

Esta técnica permite generar patrones en una dirección del plano, ya que se pueden incorporar máscaras en el cabezal con distintos anchos o con distintas ranuras que permiten definir la anchura de la capa a imprimir (Figura 9).



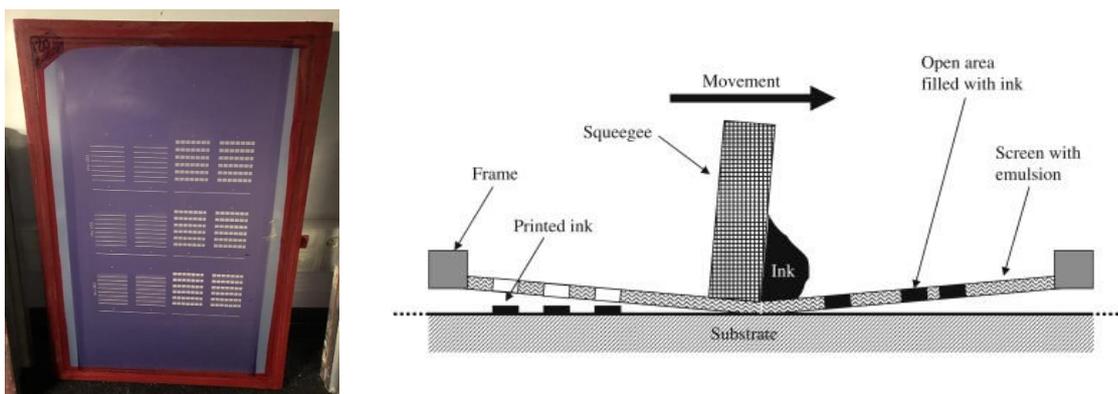
**Figura 9:** a) Distintas máscaras para incorporar en el cabezal del “Slot-die” y obtener un patrón definido en x. b) Impresión obtenida con una máscara con 6 huecos. [37]

Para obtener una capa de un grosor determinado mediante esta técnica, se deben considerar distintas variables, así como el hecho de que existen límites operativos que a la práctica limitan el rango de grosores que se pueden obtener por cada tipo de tinta. Entre estas variables se encuentran: velocidad de avance (del cabezal o el sustrato dependiendo del equipo), caudal de inyección de la tinta en el cabezal, altura del cabezal (altura a la que se formara el menisco), viscosidad de la tinta, tensión superficial entre la tinta y el sustrato [50], temperatura de la tinta y temperatura del sustrato [50], [51].

### 2.3.3. Serigrafía

La serigrafía es otra de las técnicas utilizadas para la fabricación de OPV. Es muy utilizada para la impresión en electrónica impresa, por lo que existe una gran variedad de tintas conductoras con los parámetros de impresión muy controlados [52].

Para imprimir mediante serigrafía es necesaria una pantalla que contenga una malla bien tensionada. En esta malla se imprime el patrón en negativo, es decir, se aplica una emulsión fotocurable en las zonas del diseño donde no se dejará pasar la tinta (Figura 10. a.). El sustrato se coloca debajo de la malla sin llegar a estar en contacto. Posteriormente, se coloca tinta encima de la malla y con una espátula de goma se arrastra la tinta encima de la malla, de forma que el frente de avance entre en contacto con el sustrato (Figura 10. b.). La tinta llega al sustrato en las zonas donde no se ha aplicado emulsión fotocurable, imprimiéndose el patrón deseado.



**Figura 10:** a) Pantalla de impresión para serigrafía. b) Esquema del proceso de impresión por serigrafía [44].

El principal factor limitante de la técnica para utilizarla en OPV, es el grosor húmedo de la capa impresa, ya que es muy difícil imprimir películas de grosores inferiores al orden de micras. Por otro lado, se necesitan tintas de alta viscosidad y con una velocidad de evaporación lenta del solvente, por lo que no permite la impresión de tintas con tendencia a separarse por fases, como lo son la mayoría de las tintas que se utilizan en la PAL.

Una de las principales ventajas de esta técnica es que, a diferencia de las otras, esta permite la formación de diseños en 2D. A parte, se puede utilizar directamente en procesos de fabricación R2R, por lo que existen muchos estudios que buscan formas de adaptar las tintas para la PAL a la técnica, para conseguir menores grosores de capa. Para ello se están buscando tintas con una alta viscosidad (para poder ser procesadas con esta técnica) y una baja concentración de materiales (para poder formar una capa suficientemente delgada). [44]

## 2.4. In-mold electronics (IME)

Los antecedentes en los que se basa el proyecto para incluir OPV en piezas inyectadas, se encuentran dentro de las líneas de investigación en *in-mold electronics* (IME), ya que es la tecnología más desarrollada que más se acerca a lo que se quiere lograr con los OPV inyectados.

La tecnología IME estudia como incorporar componentes electrónicos en piezas plásticas, dotándolas de una funcionalidad. A diferencia de la electrónica convencional integrada en piezas de plástico, esta tecnología permite producir componentes más livianos y con geometrías más complejas. Al reducir la cantidad de componentes necesarios para la fabricación de piezas IME, a parte de su peso, también se reduce el coste de éstas. Otra ventaja de la tecnología es que sus componentes están más protegidos del medio, ya que están embebidos en la pieza plástica, por lo que se espera que estas piezas tengan mayor vida útil.

Esta tecnología es una evolución de la tecnología *In-Mold Decoration*, que permite generar piezas plásticas decoradas con una película previamente impresa. En este proceso, la lámina decorada se introduce en el molde. Allí, sujeta mediante vacío, anclajes mecánicos, cargas electrostáticas u otros, se cierra el molde y se procede a la inyección del polímero como tal. Durante la inyección, gracias a la temperatura, presión y compatibilidad del material inyectado con el del film seleccionado, se produce una unión permanente entre la pieza y la película decorada [53].

El proceso básico que se sigue actualmente para fabricar piezas IME consta de 4 etapas. En primer lugar, la impresión de circuitos en films plásticos. Después, la hibridación con componentes de electrónica tradicional, como LEDs o pequeñas placas. Posteriormente, termoconformado, para dar una forma 3D a la pieza y, finalmente, la inyección para dotar a la pieza plástica de volumen. Gracias a la gran cantidad de tintas funcionales que existen en el mercado y las diversas técnicas de impresión como la serigrafía, el *ink-jet*, los grabados... [52], se pueden imprimir los circuitos electrónicos en una gran diversidad de sustratos, tanto pasticos como de otra naturaleza, como podrían ser tejidos o papel. A parte de la impresión de circuitos, también se están desarrollando tintas para poder imprimir transistores, resistencias o capacitores, con tintas conductoras, semiconductoras o dieléctricas [54].

Actualmente el sector más prometedor para la incorporación de esta tecnología es el sector automovilístico, ya que factores como la reducción de peso o la estética de los elementos son claves en el desarrollo de nuevos vehículos. Actualmente, existen un considerable número de empresas que están desarrollando esta tecnología, como Dupont, que fabrica tintas específicas que toleran las condiciones severas del procesado plástico o empresas como PolyILC, Kurtz que están implementando esta tecnología en el área automotriz [52].

## 3. Materiales

### 3.1. Materiales para la composición multicapa de los OPV

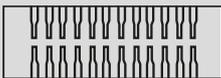
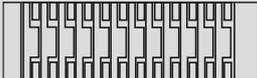
Todas las muestras de este proyecto se han realizado con la configuración de arquitectura invertida. Dependiendo del estudio, se han utilizado unos materiales u otros, aplicados con distintas técnicas de impresión.

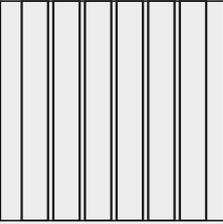
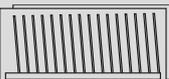
#### 3.1.1. Sustratos

Para fabricar las muestras analizadas en este estudio se han utilizado diferentes tipos de sustratos, de proveedores y características distintas según la funcionalidad que se buscaba (Tabla 1). Algunos de los sustratos utilizados, ya incorporan la capa del electrodo inferior de los dispositivos, en todos ellos se trata de una capa de ITO depositada por *sputtering*, cuyas características varían según el proveedor y el sustrato.

La mayoría de los sustratos contienen más de un píxel, es decir, que por cada muestra fabricada se obtiene más de un dispositivo OPV, hecho que facilita la extracción de datos estadísticos para cada iteración planteada. Por lo que se refiere a los módulos, en un mismo sustrato se engloban todas las celdas que lo componen.

**Tabla 1.** Resumen de los sustratos utilizados en los experimentos que contiene el trabajo.

Sustrato	Proveedor	Aspecto	Dimensión pix. (mm <sup>2</sup> )	Material sustrato	ETL	Rs ITO ( $\Omega$ / square)
24 pix.	Xin Yan Technology Ltd.		4	Glass	Fully oxidized ITO	10
6 pix.	Ossila Ltd.		4	Polished soda lime, float glass	Fully oxidized ITO	20
Módulos 12 celdas	Ossila Ltd.		30	Polished soda lime, float glass	Fully oxidized ITO	20
Porta-Objetos	Knittel glass®		-	Floatglass	-	-

PET ITO Pequeño	Technifilm		56	PET	ITO strip coated	50
PET ITO Grande	Technifilm		180	PET	ITO strip coated	50
Flextrode	InfinityPV		-	PET barrera	ZnO + PEDOT:PSS + Ag grid	50-100
PET	HiFi Industrial Film		-	PET	-	-

### 3.1.2. Disolventes

Para la formulación de la tinta de la capa activa se han utilizado dos tipos de disolventes, Chlorobenzene (CB) 99.9% y o-Xylene 97%, ambos suministrados por la empresa SIGMA-ALDRICH®. Otros disolventes utilizados para la limpieza han sido 2-propanol, tolueno y acetona y el detergente Hellmanex™III de HellmanAnalytics.

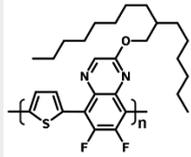
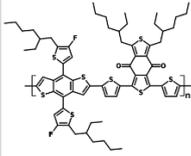
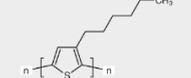
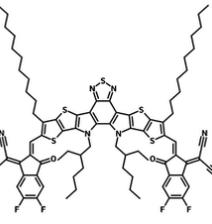
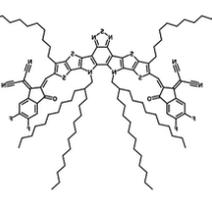
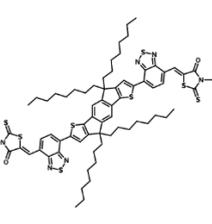
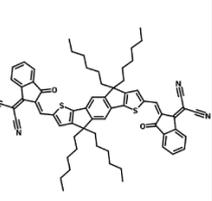
### 3.1.3. Materiales para la capa activa (PAL)

Durante el proyecto se han probado distintas mezclas de materiales y disolventes para formular la tinta de la capa activa. Las proporciones utilizadas en las mezclas binarias siempre ha sido de (1:1.2) donante:aceptor, en las mezclas ternarias la proporción ha sido de (1:1.15:0.05). También se han probado distintas concentraciones material/disolvente: 15 mg/ml, 22 mg/ml y 33 mg/ml, en dos disolventes distintos.

Como material donante, se han utilizado los polímeros PTQ10 (ref. OSO127) y PM6 (aka PBDB-T-2F), ambos de 1-MATERIAL, y P3HT ©Rieke Metals (Tabla 2).

Como materiales aceptores se han utilizado en el estudio los materiales Y6 (ref. NFA157), DTY6 (ref. OS1844), o-IDTBR y IDIC (ref. OS0926), todos de 1-MATERIAL (Tabla 2).

**Tabla2:** resumen de los materiales para la PAL utilizados en el proyecto.

Abrev.	Nombre	Niveles energéticos (eV)		Estructura química
		HOM O	LUM O	
PTQ10	Poli[[6,7-difluoro((2-hexildecil)oxi)-5,8-quinoxalinediil]-2,5-tiofendiil]	-5.54	-2.98	
PM6	Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)]	-5.45	-3.65	
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)	-5.2	-3.2	
Y6	2,2'-[[12,13-Bis(2-ethylhexyl)-12,13-dihydro-3,9-diundecylbisthieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-e:2',3'-g][2,1,3]benzothiadiazole-2,10-diyl]]bis[methylidyne(5,6-difluoro-3-oxo-1H-indene-2,1(3H)-diylidene)]]bis[propanedinitrile]	-5.6	-4.1	
DTY6	2,2'-[[12,13-Bis(2-decylteradecyl)-12,13-dihydro-3,9-diundecylbisthieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-e:2',3'-g][2,1,3]benzothiadiazole-2,10-diyl]]bis[methylidyne(5,6-difluoro-3-oxo-1Hindene-2,1(3H)-diylidene)]]bis[propanedinitrile]	-5.67	-4.04	
o-IDTBR	(5Z,5'Z)-5,5'-((7,7'-(4,4,9,9-tetraoctyl-4,9-dihidro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-7,4-diyl))bis(methanylylidene))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one)	-5.56	-3.93	
IDIC	2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrahexil-4,9-dihidro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']ditiófono -2,7-diil)bis(metanilideno))bis(3-oxo-2,3-dihidro-1H-indeno-2,1-diilideno))dimalononitrilo	-5.69	-3.91	

### 3.1.4. Materiales para la capa transportadora de electrones (ETL)

En todas las muestras del proyecto se ha utilizado como material para la capa transportadora de electrones el ZnO, en este caso, una dispersión de nanopartículas de ZnO en disolvente. En concreto se han utilizado las soluciones Avantama N-10 y Avantama N-10-Flex de los laboratorios *Avantama*®.

- Avantama N-10: Dispersión de 2,5% en peso de partículas de 12 nm de ZnO en 2-propanol. Con una función de trabajo de 4.3 eV.
- Avantama N-10-Flex: Dispersión de 2,5% en peso de partículas de 12 nm de ZnO en una mezcla de butanoles. Con una función de trabajo de 4.3 eV.

### 3.1.5. Materiales para la capa transportadora de huecos (HTL)

Para la capa transportadora de electrones, se han utilizado dos materiales distintos, aplicados con dos técnicas distintas de deposición. Para las muestras semitransparentes se ha utilizado una disolución PEDOT:PSS (1:2.5) desarrollada por Dr. Tomáš Syrový, *Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*. Para la mayoría de las muestras opacas o en las que se han utilizado capas evaporadas, se ha utilizado MoOx, como material para la HTL. En este proyecto se ha utilizado Molybdenum (VI) oxide 99.99 % de la marca *SIGMA-ALDRICH*®.

### 3.1.6. Materiales para los electrodos

Para los electrodos de las muestras fabricadas se han utilizado distintos materiales según las propiedades que se han estudiado en cada caso.

Como BE, el material más utilizado ha sido el ITO, en todas las muestras este material venía previamente impreso en la superficie del sustrato, como se ha mencionado en el apartado 2.1.1. (Tabla 1.). El resto de los materiales utilizados como BE si han sido impresos durante la fase experimental. Se ha utilizado *Tinta1*, una disolución de AgNWs en etanol, *Tinta2*, una disolución a menor concentración de AgNWs en etanol, *Tinta3*, una mezcla de AgNWs:ZnO y *Tinta4* una mezcla a (1:2.5) de PEDOT:PSS. Las *Tinta1*, *Tinta2* y *Tinta3* están en fase experimental, desarrolladas por *GenesInk*, una empresa que colabora con el proyecto, y la *Tinta4* ha sido desarrollada por Dr. Tomáš Syrový, *Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*, también en colaboración con el proyecto.

Para los electrodos superiores, como materiales para dispositivos semitransparentes, se han utilizado las tintas mencionadas anteriormente *Tinta1*, *Tinta2* y *Tinta4*, también se ha utilizado la Dupont 5065 de nanopartículas de plata, especialmente formulada para ser utilizada para serigrafía. Aunque, esta última tinta es opaca, se ha utilizado para muestras semitransparentes, porque se ha impreso en forma de un patrón que deja pasar parte de la luz. El único material utilizado para fabricar TE evaporados para

las muestras opacas han sido pellets de Ag, Silver (Ag) Pellets Evaporation Materials 99.99% de Kurt J. Lesker® Company.

## 3.2. Materiales para la inyección de muestras

### 3.2.1. Materiales inyectados

Para la inyección de las piezas plásticas que incorporan las muestras OPV, se han seleccionado dos grados de TPU y PC. El grado de TPU escogido ha sido el ESTANE® 58125 NAT 055 proporcionado por la empresa *The Lubrizol Corporation*. El grado de PC es Makrolon 2207 proporcionado por *Covestro* ©.

Se han seleccionado estos dos polímeros en primer lugar por sus propiedades ópticas, ya que ambos presentan un buen grado de transparencia, factor clave para el funcionamiento de los dispositivos OPV. Por otro lado, se ha buscado dos materiales con distintas propiedades físicas, para en un futuro hacer estudios mecánicos sobre muestras de OPV inyectadas y buscar ámbitos en los que se podría aplicar este tipo de productos. Finalmente, también es interesante utilizar dos polímeros con parámetros de inyección distintos, para ver los límites de la resistencia a la inyección que pueden tener las muestras.

### 3.2.2. Materiales para el sustento de las muestras

Para la encapsulación de las muestras se han utilizado dos tipos de PET barrera en forma de láminas. Estos han sido suministrados por *InfinityPV* y se desconoce su composición, pero en general, se trata de una lámina de PET de un grosor del orden de  $\mu\text{m}$  recubiertas por una serie de óxidos que evitan el paso de  $\text{O}_2$  o humedad. Para unir el PET barrera a las muestras se ha utilizado en una primera iteración de los experimentos, el adhesivo de doble cara Cinta adhesiva transferidora 468MP adquirido a *3M*™. En una segunda tanda de experimentos, se ha utilizado la resina fotocurable *infinityPV X-5 - UV curable* de *InfinityPV*.

Para poder sujetar las muestras durante el proceso de inyección se ha creado un soporte diseñado para el molde utilizado y de un material compatible al material inyectado. En el caso de las muestras inyectadas con TPU, se han utilizado soportes de láminas del PET 506 de  $125 \mu\text{m}$  adquiridos a *HIFI Industrial Film*®. Estos soportes se han adherido a la muestra mediante el adhesivo de *3M*™ en una primera tanda de muestras y con la resina *infinityPV X-5 - UV curable*, posteriormente. Las muestras inyectadas en piezas de PC se han incorporado en soportes fabricados con láminas de PC 8010MC de  $175 \mu\text{m}$  de la marca *LEXAN*™. Para unir las muestras, en una primera tanda de muestras también se utilizó el adhesivo de *3M*™ y posteriormente se probó la resina *LOCTITE AA 3525 LC Adhesivo* de curado por luz proporcionada por *Henkel Ibérica, S.A.*

Para poder medir la funcionalidad de las muestras tras la inyección, se han incorporado conectores a los soportes físicos mencionados. En una primera ronda de experimentos se ha impreso un circuito al soporte de PET y PC con la tinta Dupont 5065, para las conexiones entre los electrodos de las muestras y las pistas se ha utilizado adhesivo conductor de doble cara. Otros métodos de conexiones constaban directamente de dos cintas adhesivas conductoras, Conductive Transfer Adhesive, de la empresa *LAIRD™* y un último método, constaba de un circuito fabricado en kapton-cobre, unido a los electrodos de la muestra mediante la misma cinta adhesiva Conductive Transfer Adhesive *LAIRD™*.

## 4. Métodos de procesamiento

### 4.1. Preparación de sustratos

Previamente al inicio de la fabricación de las muestras OPV, se han preparado los sustratos para garantizar que en su superficie no queden restos de partículas que añadan rugosidad a las muestras o sustancias que eviten la buena adhesión de los materiales. Los sustratos de cristal han sido todos preparados siguiendo la metodología que se expone a continuación:

1. Introducción de los sustratos en un recipiente con acetona, colocación en el baño de ultrasonidos *isherbrand™* a temperatura ambiente durante 10 min.
2. Sustitución de la acetona por una solución de 4 gotas de detergente Hellmanex™III de *HellmanAnalytics* en 500 ml de H<sub>2</sub>O. Introducción en el baño sónico durante 10 min a temperatura ambiente.
3. Eliminación de la solución jabonosa y aclarado de las muestras con H<sub>2</sub>O.
4. Introducción en baño sónico en 2-propanol durante 10 min a temperatura ambiente.
5. Secado de las muestras mediante una pistola a presión de N<sub>2</sub>.

Los sustratos de PET y PET-ITO, han sido limpiados con 2-propanol y papel secante de laboratorio, para acabar de eliminar partículas y secar las muestras se ha utilizado N<sub>2</sub> a presión.

### 4.2. Técnicas de impresión

Para la disposición de algunas de las capas que componen las celdas y módulos fotovoltaicos fabricados durante el proyecto, se han utilizado distintas técnicas de impresión. Cada una se ha adaptado a la tinta empleada y a las condiciones de las muestras para optimizar su funcionalidad.

#### 4.2.1. Dr. Blade

Para imprimir con *Dr. Blade* se ha seguido un proceso como el relatado en el apartado 2.3.1. pero dependiendo de las características de la muestra, se han utilizado unas especificaciones u otras.

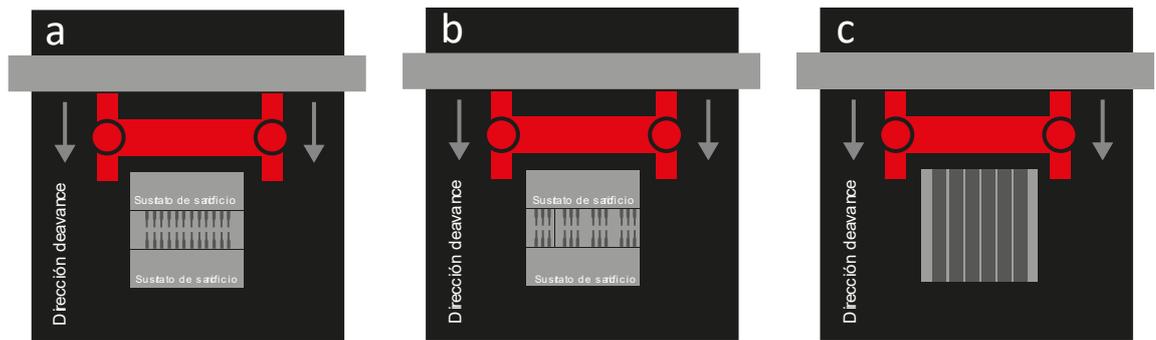
Para los sustratos de 24 pix. y los sustratos de cristal sin ITO, se ha imprimido en dirección perpendicular a la longitud mayor del sustrato (Figura 11. a). En las muestras y capas en las que se buscaba generar gradiente de grosores, se ha colocado la parte larga de la muestra en la dirección de impresión. Para todas las impresiones se ha utilizado dos cristales de sacrificio, situados delante y detrás de la muestra a imprimir, para evitar las posibles irregularidades que se generan al inicio y final de la impresión. Los

sustratos de PET-ITO y PET, se han impreso como los de 24 pix. (Figura 11. a), pero sustituyendo los cristales de sacrificio por trozos de PET de sacrificio.

Las muestras de cristal de 6 pix. se han imprimido con su lado más largo paralelo a la dirección de impresión y, siempre que ha sido posible, se han impreso de 4 en 4 (Figura 11. b). Como en el caso anterior, se han utilizado cristales de sacrificio en la parte de inicio y final de la impresión.

Las muestras de PET-ITO de área grande, se han impreso colocando las líneas de ITO en la dirección de la impresión (Figura 11. c), en este caso, no se han utilizado superficies de sacrificio, ya que las muestras son suficientemente grandes como para que las zonas que pudieran quedar afectadas no fueran funcionales.

Se ha utilizado el equipo de *Dr. Blade* Zehntner ZAA 2300 con aplicador ZUA 2000 universal applicator utilizado (Figura 7). Para aplicar la tinta se ha utilizado una micropipeta Micropipetas PIPETMAN Classic™ Gilson™ de 10 a 100 µl.



**Figura 11.** Esquemas de la disposición de las muestras en el dispositivo *Dr. Blade*. a) Configuración para imprimir muestras de 24pix y de PET-ITO pequeñas. b) Configuración para imprimir muestras de 6pix. c) Configuración para imprimir muestras de área grande de PET-ITO

Todas las muestras se han sujetado a la superficie de impresión mediante gotas de agua. Es decir, se ha mojado la superficie donde se disponen las muestras para imprimir y se han colocado las muestras. Gracias a la tensión superficial entre el líquido y las dos superficies, se ha conseguido inmovilizar las muestras.

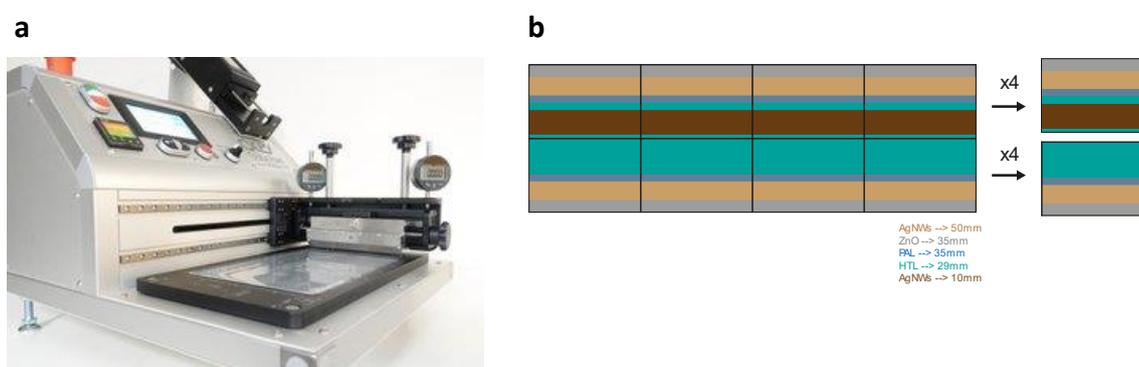
Los parámetros de impresión utilizados para cada tinta y cada muestra se recogen en el Anexo A.

#### 4.2.2. Slot-die

Algunas de las capas de los sustratos de PET y PET-ITO, han sido impresas mediante *Slot-die*. Se ha elegido esta técnica para evitar el gradiente observado al imprimir muestras de mayor área en *Dr. Blade*.

Para imprimir estas capas se ha utilizado el equipamiento de InfintyPV Research Laboratory Coater (RLC) (Figura 12. a). Dependiendo de la muestra y/o de la capa, se han utilizado los cabezales de 65 mm o de 40 mm. Para el cabezal de 65mm se han utilizado mascarar con ranuras de 50 mm, 35 mm y 29 mm y en el cabezal pequeño siempre se ha utilizado la máscara con la ranura de 10 mm.

En esta técnica de impresión, las muestras se sustentan mediante vacío gracias a una mesa de trabajo que funciona con aire a presión. Solo se han imprimido muestras de PET o PET-ITO mediante esta técnica. Para sacar el máximo partido de la capacidad de la técnica de imprimir grandes áreas, se han impreso en todos los casos sustratos grandes, que posteriormente se han cortado para obtener las muestras correspondientes (Figura 12. b).

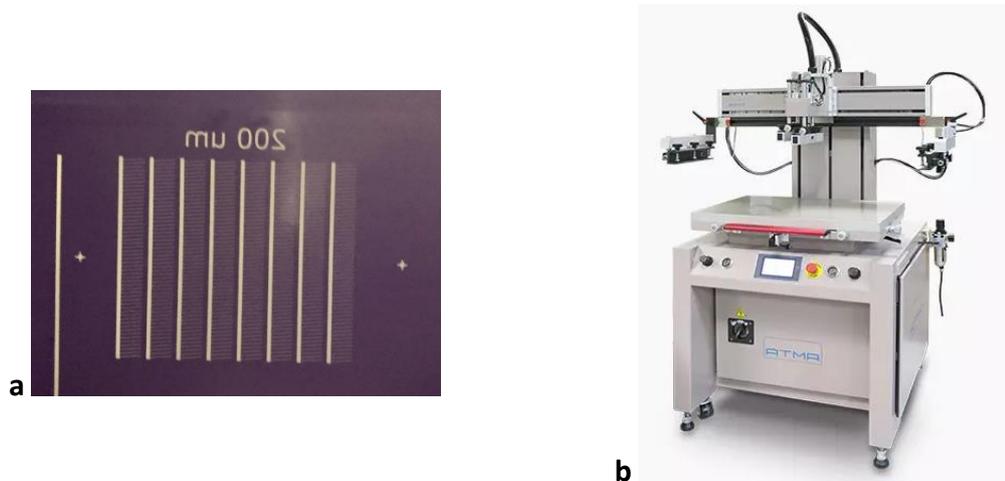


**Figura 12.** a) Equipo Slot-die InfintyPV Research Laboratory Coater (RLC). b) Esquema de fabricación de muestras de PET pequeñas mediante Slot-die, se imprimieron todas las capas en sustratos grandes y posteriormente se cortaron, para obtener un total de 8 muestras por sustrato.

Las condiciones de impresión utilizadas en cada muestra, para la impresión de cada capa, se recogen en el Anexo A.

### 4.2.3. Serigrafía

Esta técnica solo se ha utilizado para imprimir los *Ag Fingers* como electrodo superior en algunas muestras de PET de área pequeña. Para ello se ha utilizado una pantalla con una abertura de malla de 45  $\mu\text{m}$ , con el negativo del dibujo de los *Ag Fingers*. Se han utilizado un ancho de 200  $\mu\text{m}$  para los *Ag Fingers* (Figura 13. a) y el equipo utilizado es la impresora neumática de pantalla plana AT-60FA de ATAMA (Figura 13. b).



**Figura 13.** a) Pantalla utilizada para la impresión de los *Ag Fingers*. b) Equipo utilizado para la impresión mediante serigrafía.

### 4.3. Deposición por evaporación térmica

Esta técnica se ha utilizado para construir las capas HTL y TE de algunos dispositivos. Se ha utilizado tanto en sustratos de cristal, como en sustratos de PET.

Para depositar estas capas se ha utilizado el equipo de deposición térmica *Jurt J. Lesker*, acoplado a una caja de guantes (Figura 14). Para controlar el grosor de la capa, la evaporadora permite definir el grosor de material evaporado al que se para la evaporación. Por otro lado, también se ha controlado la tasa de evaporación, para controlar mejor las propiedades de la capa.



**Figura 14:** Equipo utilizado para la deposición térmica *Jurt J. Lesker*, acoplado a una caja de guantes.

#### 4.4. Curado de muestras

Dependiendo de las características del material depositado en cada capa, se ha necesitado realizar un curado para acabar de evaporar el disolvente de la tinta y sellar la microestructura adecuada para cada material. Las muestras con sustratos de cristal han sido curadas en *hot plates* de *OHAUS®* de laboratorio y las de PET en una estufa *MEMMERT UNE200*. Todas las capas han sido curadas a 100 °C durante 10 min en atmosfera libre, excepto la PAL, que en todos los casos ha sido curada también a 100°C durante 10 min, pero en el interior de la caja de guantes, en atmósfera libre de N<sub>2</sub>.

#### 4.5. Configuración del stack, definición del área activa u estructuración

Aunque cada muestra se ha preparado con alguna particularidad, a continuación, se expone un esquema de cómo ha sido el orden de deposición de las capas y como se ha definido su estructura, dependiendo del sustrato y el *stack* utilizado.

*Proceso para estructurar las muestras utilizadas para hacer celdas individuales:*

(Figura 15. a) para el sustrato de 6 pix y 24 pix y (Figura 15. b) para los sustratos de PET-ITO:

(Cada limpieza se ha realizado con una guía especial y bastoncito para las orejas).

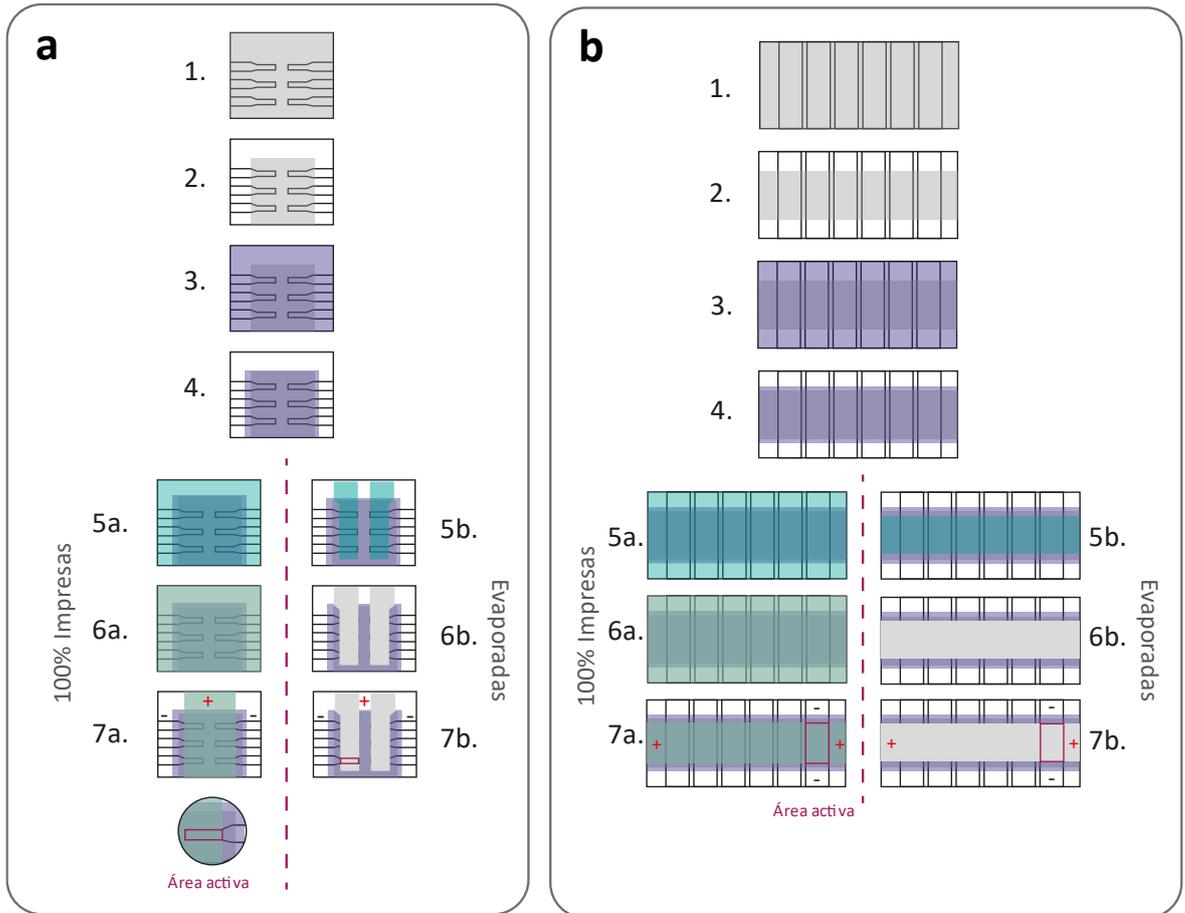
1. Impresión de la capa HTL (ZnO).
2. Limpieza de los laterales para dejar al descubierto el contacto con el BE (ITO) con 2-propanol.
3. Impresión de PAL.
4. Limpieza de la PAL con Tolueno para dejar al descubierto el BE, pero cubriendo la capa HTL.

Para muestras 100% impresas (a):

5. Deposición de la capa HTL (HC-PEDOT-PSS).
6. Deposición de la capa TE (AgNWs).
7. Limpieza con H<sub>2</sub>O. Se debe limpiar por encima de la PAL para evitar el contacto con el BE ya que se generaría un cortocircuito. En este punto se define el área activa, ya que será el área de PAL que queda entre el BE y TE.

Para muestras evaporadas (b):

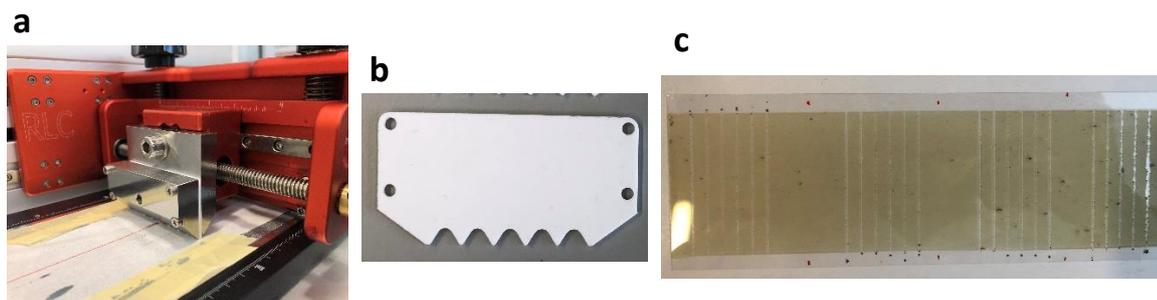
1. Deposición por evaporación térmica de la capa HTL (MoOx), con una máscara.
2. Sin sacar la muestra de la evaporadora, con la misma mascara, también se deposita el TE (Ag). La máscara ayuda a definir el área activa resultante.



**Figura 15:** Esquema de la preparación de las muestras para definir el área activa y su estructura. a) para las muestras de 6 pix, y 24 pix. b) para las muestras PET-ITO.

Para las muestras de PET, sin ITO, se ha utilizado otra metodología, ya que el *stack* se ha impreso en *Slot-die*. Como se ha explicado en el apartado 4.2.2. se ha podido controlar el ancho de la capa impresa mediante máscaras, por lo que no ha sido necesario limpiar material para acceder al BE y definir el área activa.

Para estructurar el BE, que en este caso no viene ya fabricado como en las muestras de ITO, se ha utilizado un sistema diseñado para este proyecto. Utilizando la estructura del *Slot-die*, se ha diseñado un peine, que se ha acoplado al cabezal del *Slot-die* como si fueran una máscara (Figura 16. a). El peine, de PMMA y cortado con láser (Figura 16. b), ha sido diseñado de tal modo que el espacio entre púas coincida con el ancho de pix. que se quiere dar. A diferencia de la máscara, las púas de este peine sí entran en contacto directo con la muestra y al avanzar rallan la capa depositada como BE, dejando tras de sí unas franjas no conectadas de la capa BE (Figura 16. c).



**Figura 16:** a) Slot-die con peine acoplado en el cabezal para estructurar el BE impreso. b) Peine diseñado para estructurar el BE c) Muestra grande de PET con el BE estructurado para 8 muestras.

### Proceso de estructuración y limpieza de los módulos

Para fabricar los módulos se ha seguido un proceso de limpieza parecido al relatado anteriormente, pero en este caso también se ha ido intercalando la estructuración para hacer las interconexiones entre las celdas. Figura 17. a. para módulos fabricados sobre vidrio y Figura 17. b. para módulos fabricados sobre PET-ITO:

(La estructuración se ha llevado a cabo con una guía y un palillo de madera)

1. Deposición de la capa ETL (ZnO).
2. Limpieza de los laterales con 2-propanol + estructuración de la P2, a un lado de la frontera del ITO, para dejarlo al descubierto.
3. Deposición de la PAL.
4. Limpieza de los laterales de la PAL con Tolueno.

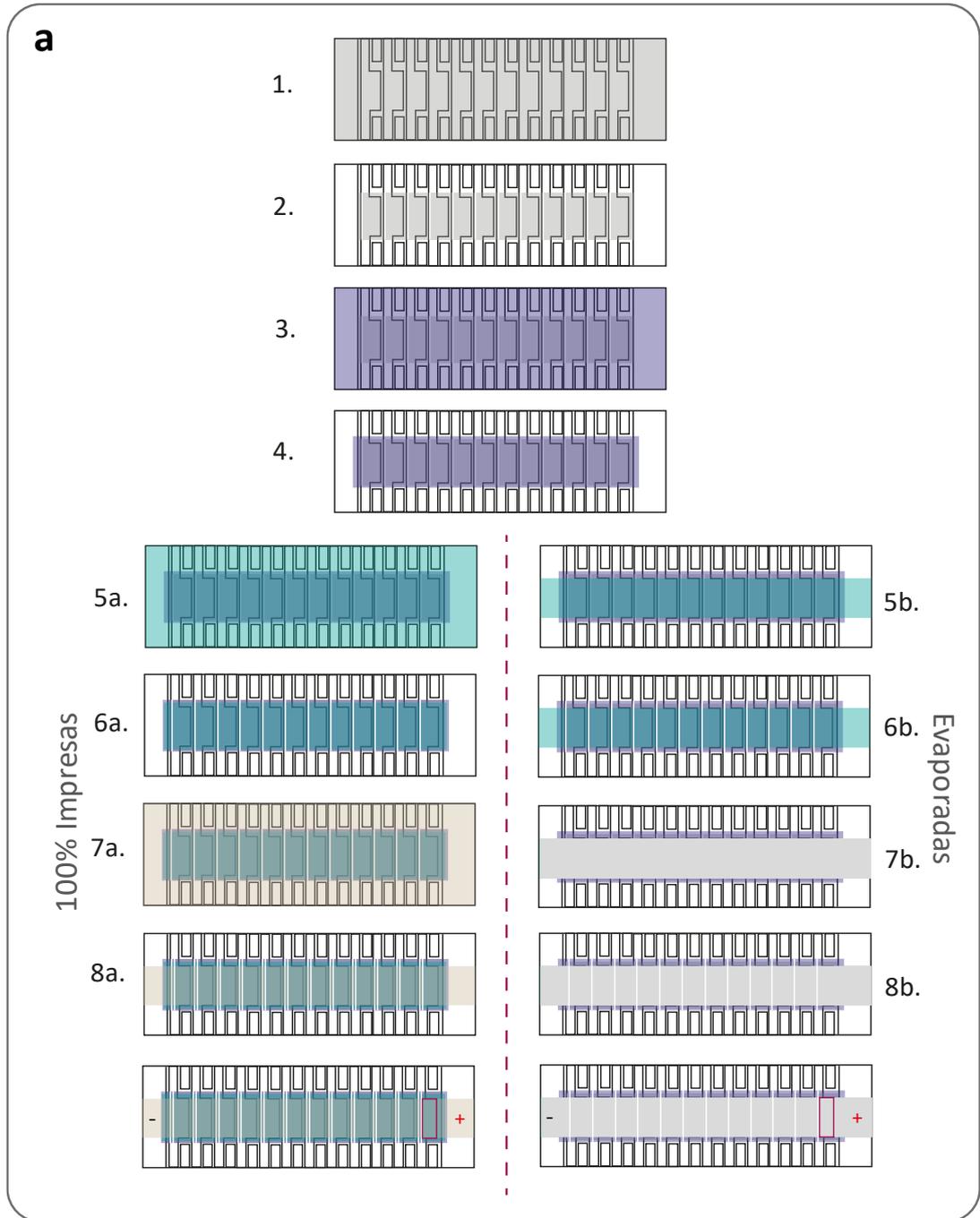
Para muestras 100% Impresas (a):

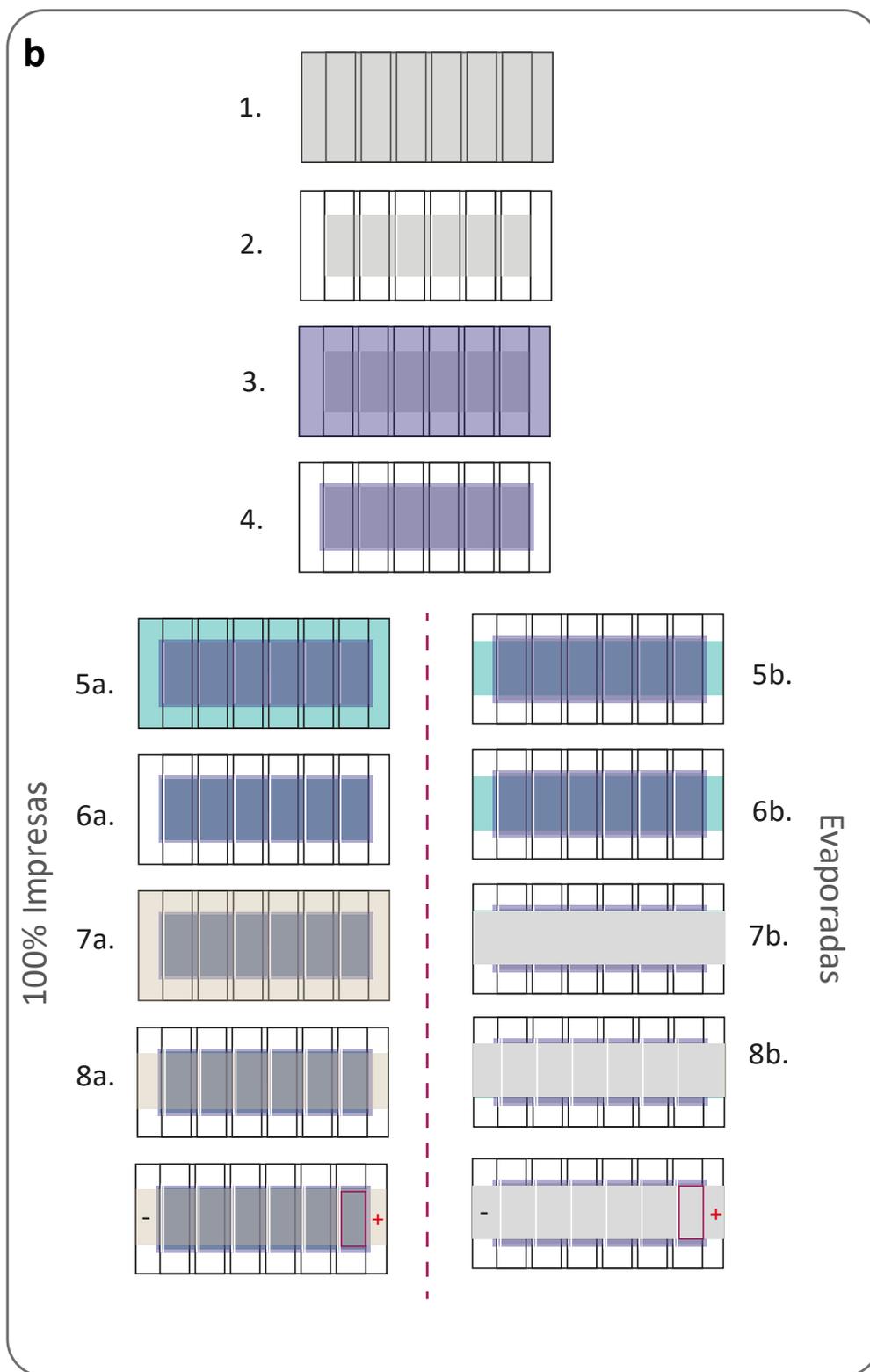
5. Deposición de la HTL (HC-PEDOT:PSS).
6. Limpieza de la HTL con H<sub>2</sub>O + estructuración de la P2, encima de la estructuración anterior, asegurando dejar el ITO a la vista.
7. Deposición de TE (AgNWs), ver que la tinta llega al ITO a lo largo de las estructuraciones P2.
8. Limpieza del TE con H<sub>2</sub>O + estructuración P3, justo al otro lado de la frontera del ITO de la P2 (Figura 6), asegurando no rallar encima de la P2, ya que se rompería la interconexión generada entre el BE y TE.

Para muestras evaporadas (b):

6. Evaporación de la HTL (MoOx) con la máscara correspondiente.
7. Extracción de las muestras de la evaporadora + estructuración P2 encima de la P2 anterior. Asegurando dejar el ITO a la vista.

8. Introducción a la evaporadora y evaporación del TE (Ag) con la misma máscara que el paso anterior.
9. Extracción de la evaporadora + estructuración P3, justo al otro lado de la frontera del ITO de la P2 (Figura 6), asegurando no rallar encima de la P2, ya que se rompería la interconexión generada entre el BE y TE.





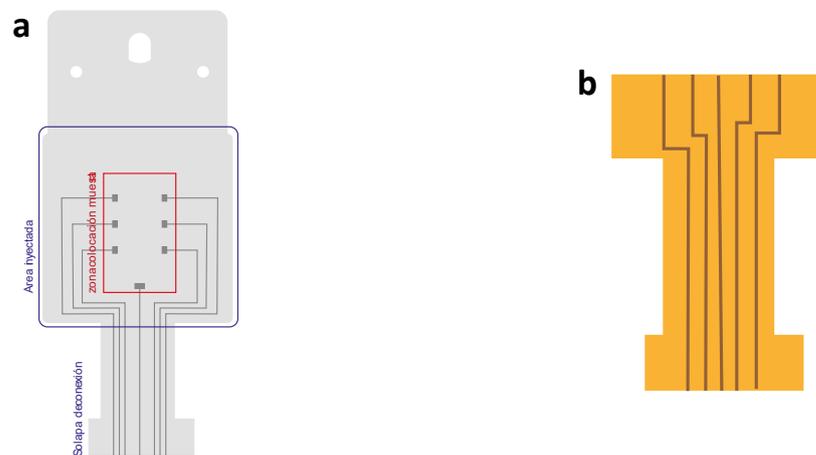
**Figura 17:** a) Esquema del proceso de fabricación de las muestras de cristal ITO, para definir las interconexiones y el área activa. b) Esquema del proceso de fabricación de las muestras de PET-ITO, para definir las interconexiones y el área activa

## 4.6. Moldeo por inyección

### 4.6.1. Diseño de los conectores

Para fabricar los conectores a los que se han acoplado las muestras para poder acceder a medirlas después del proceso de inyección, se han seguido dos estrategias.

En la primera, se han diseñado unos “árboles” que se han impreso mediante serigrafía en láminas de PET, con tinta de nanopartículas de Ag. Las láminas de PET impresas se han cortado de tal modo que la zona donde va acoplada la muestra, encaje en la cavidad del molde de inyección, pero que los circuitos correspondientes salgan de la cavidad del molde por una solapa (Figura 18. a).



**Figura 18:** a) Diseño de los conectores tipo “árbol”. b) Diseño de los conectores de Kapton-cobre.

Para buscar una mayor conductividad de las pistas de los conectores, se ha diseñado una segunda opción que sustituye las pistas impresas, por pistas de cobre (Figura 18. b) Para fabricarlas se ha seguido el siguiente proceso:

1. Se ha impreso en una hoja A4 de kapton-cobre el diseño de las pistas de los conectores con tóner de impresora.
2. Las hojas se han introducido en un baño de cloruro férrico ( $Fe_3Cl$ ) durante 15 minutos, las partes de Cu sin tóner en su superficie se han eliminado reaccionando con el ácido.
3. Se ha cortado con láser cada conector individual.

#### 4.6.2. Encapsulación y soporte físico

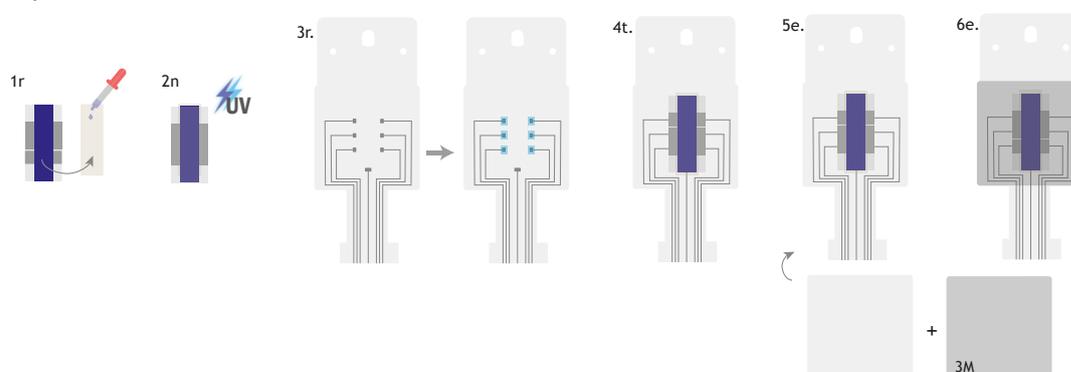
Para poder incorporar muestras OPV a piezas inyectadas, ha sido necesario diseñar unos soportes físicos, para que las sustentaran durante la inyección. También se ha aprovechado este proceso para incorporar un sistema de encapsulación de las muestras, ya que contienen materiales sensibles al oxígeno y humedad ambiente

Para comprobar que materiales y composiciones ayudan a soportar mejor la inyección, se han seguido 3 estrategias distintas:

##### **Estrategia 1:**

Se han utilizado lamias de PET, con los conectores tipo “árbol” impresos, porque todas las muestras eran celdas individuales en las que era necesario acceder a cada dispositivo que contenía la muestra. Para encapsular la muestra i sujetarla al “árbol” se ha seguido el siguiente proceso (Figura 19):

1. En la cara impresa de las muestras se han colocado 5 gotas de la resina de *InfinityPV* y se ha colocado encima un rectángulo de PET barrera de las mismas dimensiones que la muestra.
2. Se ha introducido en el horno *UV DYMAX Light Curing Systems 2000 Flood* durante un minuto para cada lado.
3. En los “arboles”, se ha colocado adhesivo conductor transparente de doble cara en cada contacto.
4. Se ha colocado la muestra de tal modo que, el adhesivo colocado en el “árbol” quedará en contacto con cada electrodo de ITO de cada dispositivo que contiene la muestra. También se ha conectado a una de las pistas del “árbol” el electrodo superior, común para todos los dispositivos.
5. Una vez situada y conectada la muestra, se ha cubierto con una tapa con la ayuda del adhesivo 3M. Esta tapa es la que está en contacto con el material inyectado y por lo tanto se ha usado una tapa de PET, para las muestras inyectadas de TPU y una tapa de PC para las muestras inyectadas con PC.

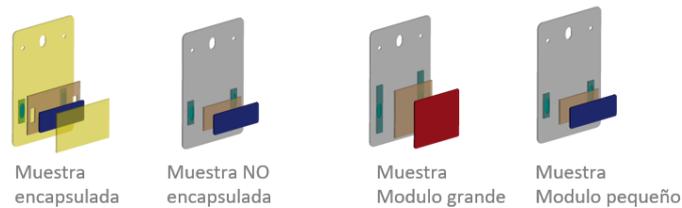


**Figura 19: Estrategia 1** seguida para la encapsulación y preparación para la inyección de las muestras.

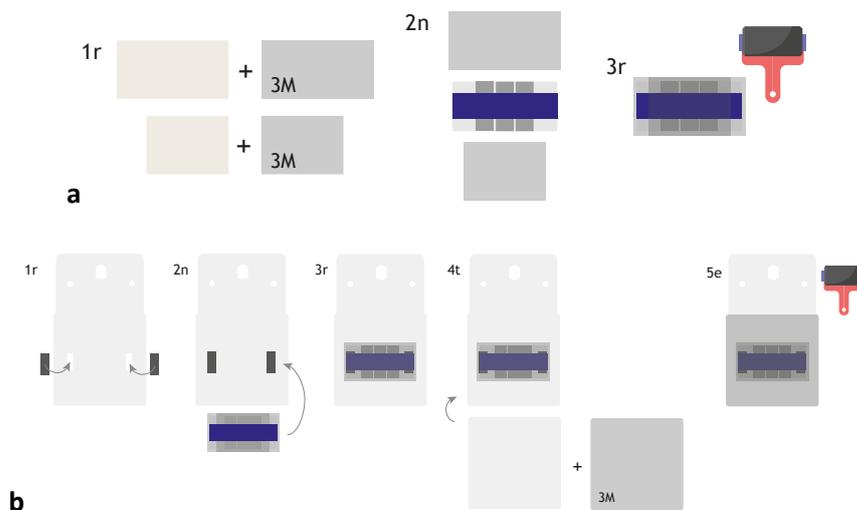
**Estrategia 2:**

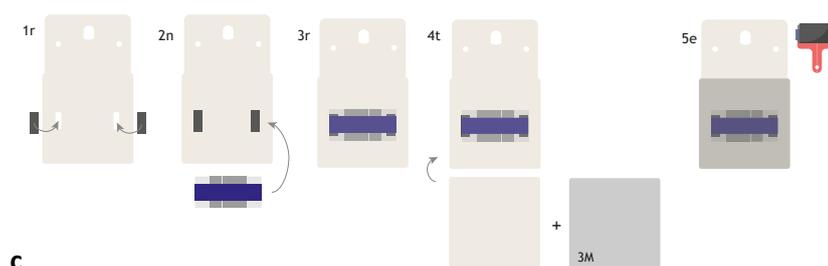
Este modo de preparación ha sido más simple porque todas las muestras eran módulos, es decir, solo se necesitaba acceder a dos puntos de la muestra después de la inyección, para medir su funcionalidad. En este caso se han preparado distintas combinaciones de materiales para ver su funcionalidad (Figura 20). Las muestras sin encapsulante han sido preparadas para ver la funcionalidad de este para la vida útil de los módulos. Para preparar las muestras se ha seguido el siguiente proceso (Figura 21):

1. Encapsulación: se ha puesto la muestra entre dos láminas de PET barrera y adhesivo 3M y posteriormente se ha laminado con una laminadora de rodillos en frío, para que el adhesivo quedara uniforme y sin burbujas.
2. Se han cortado con una maquina laser soportes de PET, PC y PET barrera, con unos agujeros incorporados para acceder a los conectores de las muestras.
3. Se han tapado los agujeros con LAIRD™ y se ha colocado la muestra encapsulada o no, de tal modo que el LAIRD™ contactara los electrodos con el exterior.
4. Se ha colocado una tapa del material adecuado según el material a inyectar (PET, PC o PET barrera) con 3M y se ha laminado el conjunto.



**Figura 20:** Configuraciones distintas preparadas en la **Estrategia 2** de preparación y encapsulación de muestras para la inyección.





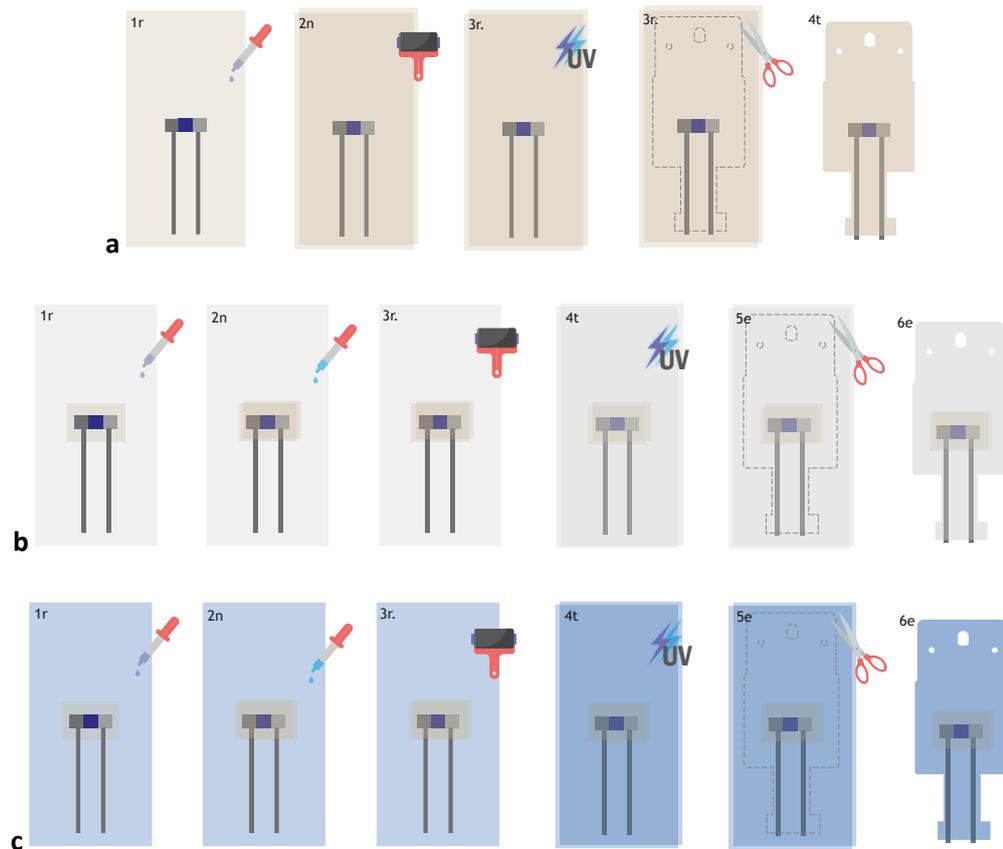
**Figura 21:** Preparación de las muestras en la **Estrategia 2** de preparación y encapsulación de muestras para la inyección. a) proceso de encapsulación utilizado. b) Proceso de colocación de las muestras en soportes de PET o PC. c) Proceso de colocación de muestras no encapsuladas en soportes de PET barrera.

### **Estrategia 3:**

En esta variante no se han generado muestras sin encapsular, pero se han planteado 3 configuraciones distintas y se han utilizado tres métodos de conexión según el tipo de muestra. En la primera variante se ha utilizado PET barrera como base para el soporte en el molde. Se ha introducido la muestra entre dos láminas de PET barrera, se han depositado gotas de la resina de InfinityPV, se ha presionado el conjunto con un rodillo y se ha curado en el horno UV un minuto por cada lado. Finalmente se ha cortado el conjunto, con una cortadora laser (Mercury, *LaserPro*<sup>®</sup>), con la forma adecuada para sujetar las muestras en el molde (Figura 22. a). Para el corte se ha utilizado una potencia del láser del 80% una velocidad de 15mm/s y se han realizado dos pasadas.

En las muestras para preparar la muestra para ser inyectada en TPU, se ha utilizado una base de PET, en el centro se ha colocado la muestra entre dos láminas de PET barrera. Se han colocado gotas de resina de InfinityPV entre medio de todas las láminas i alrededor de la muestra y se ha tapado con otra lamina de PET. Se ha presionado el conjunto con un rodillo. Se ha curado en el horno UV un minuto por cada lado y finalmente se ha cortado con una cortadora láser, procurando que la muestra quedara centrada (Figura 22. b). Para el corte se ha utilizado una potencia del láser del 80% una velocidad de 15mm/s y se han realizado dos pasadas.

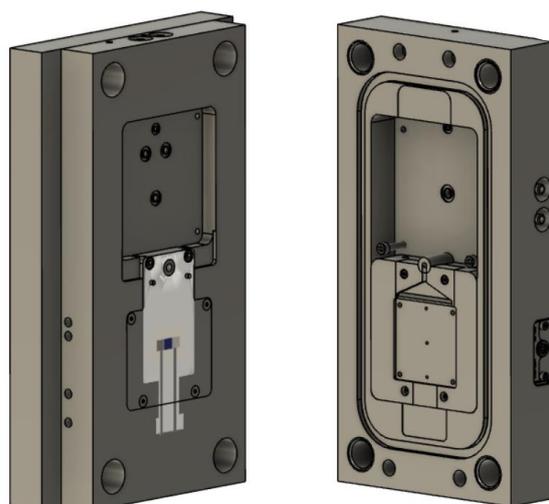
Para las muestras inyectadas con PC, se ha puesto unas gotas de resina para PC en el centro de una lámina de este material, se ha colocado encima un cuadrado de PET barrera, unas gotas de resina InfinityPC y encima la muestra. Encima de la muestra, unas gotas de la misma resina y otro cuadrado de PET barrera. Alrededor del conjunto, gotas de la resina para PC y cubriéndolo todo, una lámina de PC. Se ha presionado el conjunto con un rodillo, introducido al horno UV un minuto para cada lado y finalmente se ha cortado el conjunto con una cortadora laser (Figura 22. c). Para el corte se ha utilizado una potencia del láser del 100% una velocidad de 4mm/s y se han realizado dos pasadas.



**Figura 22:** a) Preparación muestras con PET barrera. b) Preparación muestras con PET. c) Preparación muestras con PC.

### 4.6.3. Inyección de muestras

Una vez preparadas las muestras, se ha procedido con su inyección, para ello se ha utilizado la inyectora Engel 160Tm. El TPU-15N80 se secó durante 3 h a 100°C antes de ser introducido en la extrusora, para el PC-2407 no se hizo ninguna operación previa. La cavidad utilizada para inyectar las muestras es rectangular de 70x70 mm y con una profundidad de 2.5 mm. Fuera de la cavidad hay unos soportes que ayudan a centrar las muestras (Figura 23) y una zona retráctil diseñada para absorber el grosor de los conectores. Las condiciones en las que se han inyectados las diferentes muestras se recogen en la Tabla 3.



**Figura 23:** 3D del molde y la cavidad utilizada en las pruebas de inyección. En la izquierda, simulación de cómo va sujeta una muestra en la cavidad. La lamina plástica de la muestra tiene tres agujeros, los de los lados para sujetar la muestra en la cavidad y uno central que coincide con el bebedero del molde.

**Tabla 3:** Condiciones de inyección utilizadas para la inyección de las muestras.

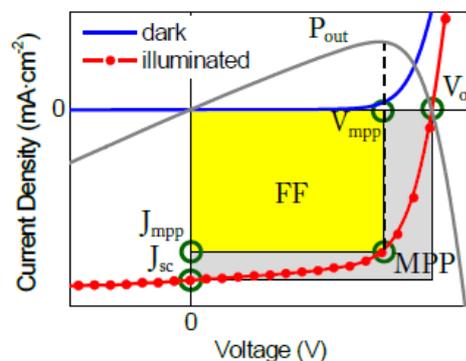
	TPU-15N80	PC-2407
Perfil de temperatura (°C)	200/195/190/190/40	280/290/285/280/40
Dosificación (%)	50	50
Velocidad de inyección (mm/s)	15	30
Tiempo de mantenimiento (s)	10	10
Tiempo de enfriamiento (s)	10	20
Contrapresión (bar)	50	50
Presión de inyección (bar)	369	685
Presión de mantenimiento (bar)	300	400

## 5. Técnicas de caracterización

### 5.1. Curvas I-V

La principal forma de caracterizar una celda o un módulo OPV es mediante la obtención de su curva voltaje/densidad de corriente (J-V). Esta curva se obtiene a partir de la curva voltaje vs. intensidad (I-V) normalizada por el área activa del dispositivo. Para realizar estas mediciones, en este proyecto se ha utilizado un multímetro en banco *Keithley 2400 Sourcemeter*. Para simular las condiciones de luz, se ha utilizado un simulador solar *Atlas SolarTest 1200* (clase BAA, superficie 0,4 m<sup>2</sup>), cuya densidad de potencia se calibró con un piranómetro. La recogida de datos se ha llevado a cabo con un programa diseñado para este fin, bajo la plataforma *Python*.

Esta prueba se puede realizar tanto en condiciones de oscuridad, como en condiciones de iluminación. Cuando no hay luz, el comportamiento que se obtiene es como el de un diodo. En condiciones de polarización directa ( $V > 0$ ) se obtiene una corriente mucho mayor que en condiciones de polarización inversa ( $V < 0$ ), este efecto se muestra en la línea azul de la Figura 24. Cuando la medida se repite bajo iluminación, sigue apareciendo esta rectificación, pero aparece la fotocorriente, que se puede ver como un desplazamiento en el eje de la I, línea roja de la Figura 24.



**Figura 24:** Curva voltaje vs. Densidad de corriente (J-V) obtenida a partir de la curva I-V y el área activa de las muestras. En rojo, la curva en condiciones de iluminación y la curva azul en condiciones de oscuridad.

Con estas curvas se pueden obtener distintos parámetros que ayudan a comprender el funcionamiento de los OPV y a diferenciar comportamientos según las variables introducidas en su fabricación:

- Fotocorriente en cortocircuito ( $I_{sc}$ ): la corriente que se obtiene cuando no hay diferencia de potencial entre ambos electrodos. Normalmente se expresa en (A).
- Densidad de corriente en cortocircuito ( $J_{sc}$ ): Como la intensidad de corriente en cortocircuito depende del área que esté trabajando, el parámetro que permite una comparación unificada

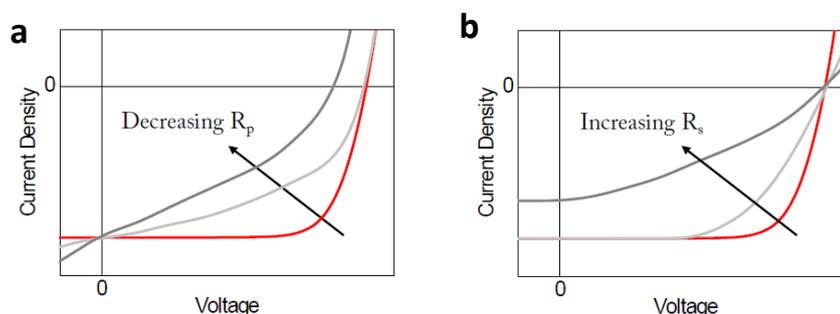
entre dispositius de àrees distintes es la densitat de esta corrent depenent de l'àrea. Este paràmetre normalitzat, normalment se expressa en (mA/cm<sup>2</sup>).

- La tensió en circuit obert ( $V_{oc}$ ): es la diferència de potencial màxima que se pot donar entre ambdós electrodos en circuit obert.
- Punt de màxima potència (MPP): es el punt de funcionament òptim, ja que en cortocircuit o en circuit obert no se pot extreure energia elèctrica. Este es el punt on el producte entre la tensió i la corrent és màxim.
- Factor de llençat (FF): Defineix la quadratura de la corba J-V, i delimita els valors de densitat de corrent en el MPP ( $J_{mpp}$ ) i la diferència de potencial en el mateix punt ( $V_{mpp}$ ). Su àrea correspon a la màxima potència teòrica extraïble ( $P_{mpp}$ ). Este factor se pot utilitzar per definir l'eficiència de la cèl·lula, per recollir les càrreges fotogenerades en els electrodos corresponents [9].
- L'eficiència de la cèl·lula solar (PCE): es la mesura que descriu el funcionament dels dispositius i se sol utilitzar per compararlos. Se descriu com la mitjana de potència elèctrica en MPP, entre la potència procedent de la llum que incideix en la cèl·lula ( $P_{in}$ )(Ec. 1), que, com a norma, se considera 1000 Wm<sup>-2</sup>.

**Ec. 1.**

$$PCE = \eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{mpp} V_{mpp}}{P_{in}} = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_{in}}$$

A partir de estas corbes també se pot valorar l'efecte de la  $R_p$  i  $R_s$  en el dispositiu fabricat (Figura 25). Si se produeixen fugues de corrent a causa de la menor resistivitat de vies alternatives (disminució de la  $R_p$ ), se observa una disminució en la rectificació de la corba (Figura 25. a) a causa d'un augment en la pendent de la corba posterior al MPP. Quan augmenta la resistivitat dels materials utilitzats o/ i de les interconnexions, ja se'n entre les superfícies de les distintes capes, com en les interconnexions que apareixen al connectar distintes cèl·lules en sèrie, augmenta  $R_s$ . En les corbes, se observa una disminució en la pendent abans del MPP que també pot provocar una disminució de la fotocorrent (Figura 25. b).



**Figura 25:** Efectos en la curva J-V a) causados por el descenso en  $R_p$ . b) causados por el aumento de  $R_s$ .

## 5.2. External quantum efficiency (EQE)

Existen distintas formas de expresar la eficiencia de un OPV para transformar la energía recibida de los fotones a energía eléctrica. En primer lugar, se puede expresar como la probabilidad de que un fotón que incide en la capa activa genere un electrón y que éste se extraiga en el circuito externo. Esto se denomina eficiencia cuántica (QE) y es una medida cuantitativa de la conversión de energía que se está produciendo en la celda OPV. QE es igual a 1 si todos los fotones incidentes generan una carga en el circuito externo del OPV.

También se puede expresar en términos de eficiencia cuántica interna (IQE). Esta es la relación entre las cargas generadas y el número de fotones absorbidos en una longitud de onda. En este caso no se tienen en cuenta los fotones que se pierden por transmisión, es decir, que no se han absorbido.

Finalmente, la eficiencia cuántica externa EQE, es la relación entre el número de cargas recogidas y el número de fotones incidentes en una longitud de onda determinada, se hayan absorbido o no (Ecuación 2.) [9].

Ec.2. [14]

$$EQE = \frac{\eta_{electrons}}{\eta_{photons}} = 1240 \frac{J_{sc}}{\lambda \cdot P_{in}}$$

Para hacer las mediciones de EQE, se ha utilizado un set preparado por el Dr. Ignasi Burgués durante su tesis. Durante la medición, la luz es emitida por una lámpara de Xe de 75 W pasada por un monocromador y llega a la muestra solo con la longitud de onda seleccionada. En estas condiciones se mide la corriente en cortocircuito con un multímetro en banco *Keithley 2400 Sourcemeter*. El monocromador va filtrando distintas longitudes, para obtener un gráfico con la corriente en cortocircuito para cada longitud de onda incidente. El software que lo controla fue diseñado para esta medición con la herramienta LabVIEW.

## 5.3. Light beam induced current (LBIC)

Esta técnica sirve para determinar la distribución espacial de la fotocorriente generada en un dispositivo [55]. Al obtener un mapa de cómo funciona cada parte de la celda o módulo, es una técnica muy utilizada para detectar fallos en la estructuración o en la distribución de las capas. Para poder obtener esta imagen, se utiliza un equipo de microscopía con un láser acoplado. Este láser de una longitud de onda determinada hace un mapeo de la superficie, mientras se determinan las corrientes

en cortocircuito obtenidas. De tal modo que se obtiene un mapa de cómo se distribuye la generación de fotocorriente en OPV.

Para este estudio se han enviado a medir las muestras a un laboratorio de InfinityPV, que colabora con el proyecto.

## 5.4. Mediciones de absorbanza/transmitancia

Para poder determinar el rango de longitudes de onda donde los materiales de la PAL funcionarán mejor, es esencial conocer el rango de longitudes de onda que son capaces de absorber. Esta medida también sirve para determinar el grado de transparencia tanto de la PAL como del conjunto del dispositivo OPV si se busca que una de sus propiedades sea su capacidad para dejar pasar la luz. Para ello, en este proyecto se han realizado medidas de absorbanza y transmitancia.

Estas medidas se han realizado con el Espectrofotómetro LAMBDA 950 UV/Vis/NIR de *PerkinElmer*.

## 5.5. Perfilómetro

Se ha utilizado para medir el grosor y la rugosidad de algunas capas impresas. Para ello, se ha utilizado el perfilómetro Dektak 150 de la marca *Veeco Instruments Inc.* Para determinar el grosor, se ha realizado una raya en una zona no funcional de la muestra, eliminando todo el material que compone la capa. Después, mediante el *cantilever*, se ha realizado una medición de la superficie colindante a la rallada de forma lineal. Con el perfil obtenido, se mide la diferencia entre el grosor de la zona rallada y de la zona sin rallar, determinando así el grosor de capa.

Para la medición de la rugosidad, se ha medido linealmente y con la misma punta una distancia determinada de la superficie de la capa impresa. Mediante el software que incorpora el perfilómetro, se obtiene la medida de rugosidad ( $R_q$ ) en (nm).

## 5.6. 4 puntas

Para conocer la resistividad de la superficie impresa, normalmente la de los materiales utilizados para los electrodos, se ha utilizado el medidor 4 puntas *Four-Point Probe* de la marca *Ossila Ltd.* Para ello se ha delimitado el área de la superficie impresa a medir y mediante el 4 puntas y su software, se obtiene la medida de *sheet resistance* ( $R_{\text{sheet}}$ ) en ( $\Omega/\text{square}$ ).

## 6. Presentación y discusión de resultados

### 6.1. Estudios preliminares de las celdas OPV

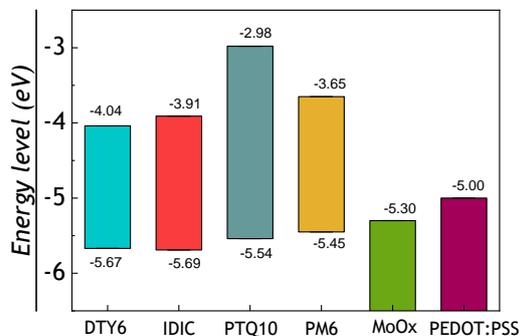
#### 6.1.1. Celdas OPV sobre sustrato rígido

*Efecto de la composición de la capa activa:*

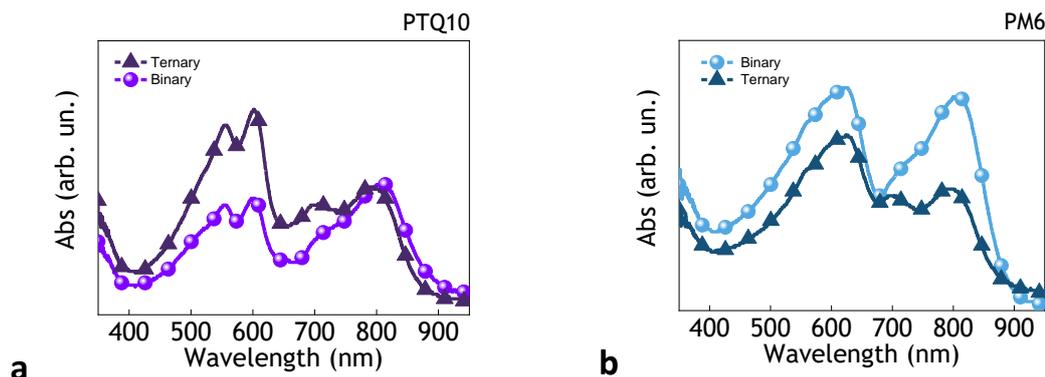
Para un mismo aceptor NFA (DTY6) se han probado dos polímeros donantes distintos, PTQ10 y PM6, acompañados o no de IDIC como tercer componente. Se ha comparado como afecta la composición de la capa activa al funcionamiento de la celda OPV. Para ello se han fabricado muestras con el mismo *stack*: *Glass/ITO/ZnO/PAL/MoOx/Ag*, (se han utilizado capas evaporadas para reducir el número de variables, ya que se suelen obtener resultados más estables comparado con las capas impresas). Se han utilizado los mismos sustratos y la misma tinta para la capa ETL en todas las muestras, para poder comparar directamente el efecto de la composición de la PAL.

Con los resultados de las muestras anteriores, también se han fabricado muestras impresas, utilizando el *stack*: *Glass/ITO/ZnO/PAL/HC-PEDOT:PSS/AgNWs*. En este caso, para ver si al añadir IDIC también mejora su rendimiento.

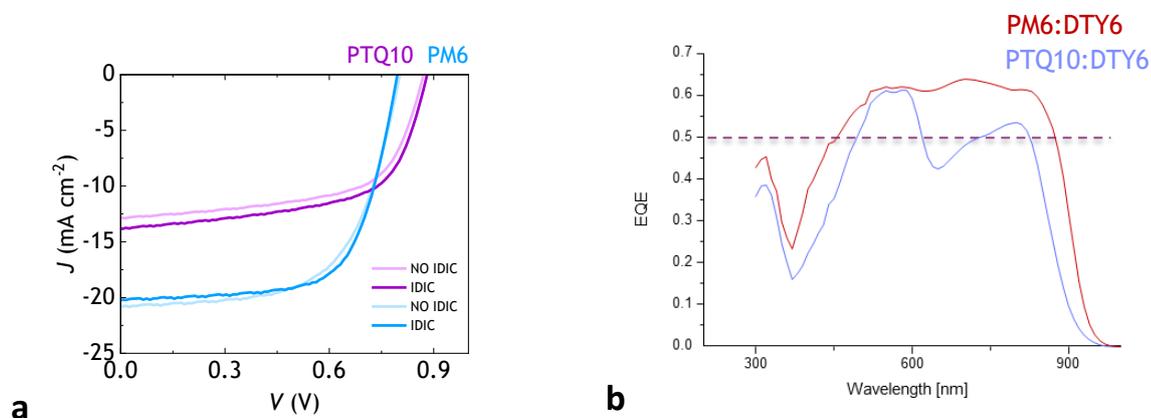
Las condiciones de fabricación de estas muestras se recogen en el Anexo 1, Tabla A.1.



**Figura 26:** Representación de los niveles energéticos de los distintos materiales utilizados.



**Figura 27:** Absorbancias obtenidas para cada configuración de PAL estudiada. a) Absorbancias de la PAL con PTQ10 en sistema binario y ternario. b) Absorbancias de la PAL con PM6 en sistema binario y ternario.



**Figura 28:** a) Comparación de las distintas configuraciones de la PAL en dispositivos con capas evaporadas. b) EQE de las muestras fabricadas con PM6:DTY6 y PTQ10:DTY6.

**Tabla 4:** Parámetros obtenidos de la muestra más representativa de cada configuración.

PAL	Proporción	HTL	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
PTQ10:DTY6	(1:1.2)	MoO3	0.87	13.0	62.0	6.97
PTQ10:DTY6:IDIC	(1:1.15:0.05)	MoO3	0.88	13.8	61.6	7.50
PM6:DTY6	(1:1.2)	MoO3	0.8	20.7	62.4	10.34
PM6:DTY6	(1:1.2)	Pink_150	0.55	23.5	45.5	6.00
PM6:DTY6:IDIC	(1:1.15:0.05)	MoO3	0.79	20.3	67.0	10.76
PM6:DTY6:IDIC	(1:1.15:0.05)	Pink_150	0.36	23.2	27.6	2.33

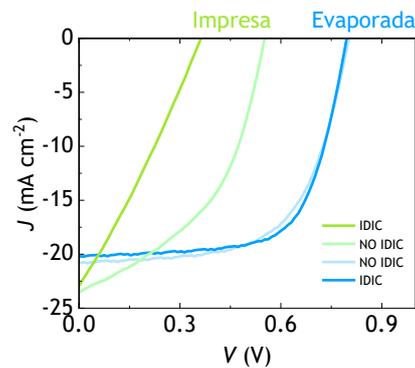
Se puede ver que la PAL que contiene PM6 presenta mayores eficiencias, acompañadas de una mayor fotocorriente (Tabla 4) y (Figura 28. a). La mayor Jsc del sistema con PM6 se atribuye a la mayor absorción que presenta PM6 frente el PTQ10, que se traduce con un EQE más elevado (Figura 28. b.). Al tener una PAL constituida por materiales con una mayor absorbancia, una mayor cantidad de

fotones serán capaces de generar excitones y, si el sistema está bien fabricado y diseñado, se generará una mayor fotocorriente.

Por el contrario, el Voc de la PAL con PM6 es ligeramente inferior al de la mezcla que contiene PTQ10 (Figura 28. a.). Esto se debe a la diferencia entre los niveles energéticos que presenta cada material. El mayor *band gap* que presenta el PTQ10 (2.56 eV) comparado con el PM6 (1.80 eV) (Figura 26), se traduce en una mayor diferencia de potencial.

Una estrategia para mejorar la Jsc de la PAL con PTQ10 es aumentar la absorción de la mezcla. Para ello, se añade IDIC en su composición, ya que sus picos de absorción son complementarios y se logra absorber fotones en un rango mayor de longitudes de onda (Figura 27. a.). Gracias a esto, se logra aumentar la Jsc obtenida ( $J_{SC(NO\ IDIC)} = 13 \text{ mA/cm}^2$  y  $J_{SC(+IDIC)} = 13.8 \text{ mA/cm}^2$ ) y su PCE ( $PCE_{(NO\ IDIC)} = 6.97 \%$  y  $PCE_{(IDIC)} = 7.50 \%$ ) (Tabla 4). Paralelamente, al añadir IDIC, se acercan los niveles energéticos LUMO del DTY6 y del PTQ10 (Figura 26), favoreciendo que se produzca separación de carga en la frontera entre ambos dominios. Este escalón energético en forma de cascada también favorece la extracción de carga y, con ello, se produce un aumento el FF y la generación de fotocorriente (Jsc).

Si se sigue la misma estrategia con la composición de PAL de PM6:DTY6, los resultados no son los mismos. Con la adición del tercer componente, la absorbancia de la mezcla no aumenta, llegando a modificar la intensidad relativa entre picos de absorción (Figura 27. b.), por lo que no se obtienen mejoras en la fotocorriente (Tabla 4). Sin embargo, sí aumenta el FF (pasa de 62.4 % al 67 %) que ayuda a aumentar la PCE del dispositivos (del 10.3 % al 10.8 %), demostrando así los beneficios del tercer componente en el efecto cascada de los niveles energéticos.



**Figura 29:** Comparación de las curvas J-V de las muestras con PM6 con o sin IDIC y en dispositivos evaporados o impresos. Graficas obtenidas de las celdas más representativas de cada configuración.

En las celdas impresas se observa una mejora en la Jsc. Esto podría estar promovido por la menor resistividad que presenta el HC-PEDOT:PSS utilizado en la HTL impresa, frente al MoOx, utilizado en la HTL evaporada. En general las curvas impresas rectifican peor que las evaporadas (Figura 29), por lo que la eficiencia y el Voc se ven perjudicados. El descenso en el Voc podría deberse a la menor

compatibilidad en cuanto a niveles energéticos de los materiales que constituyen la HTL y TE impresos, generándose una superficie de contacto menos óptima que en el caso de las capas evaporadas. Por otro lado, el nivel energético del MoOx es más cercano al de los materiales donantes (Figura 26), por lo que el salto energético del hueco es más favorable y la extracción de carga más efectiva.

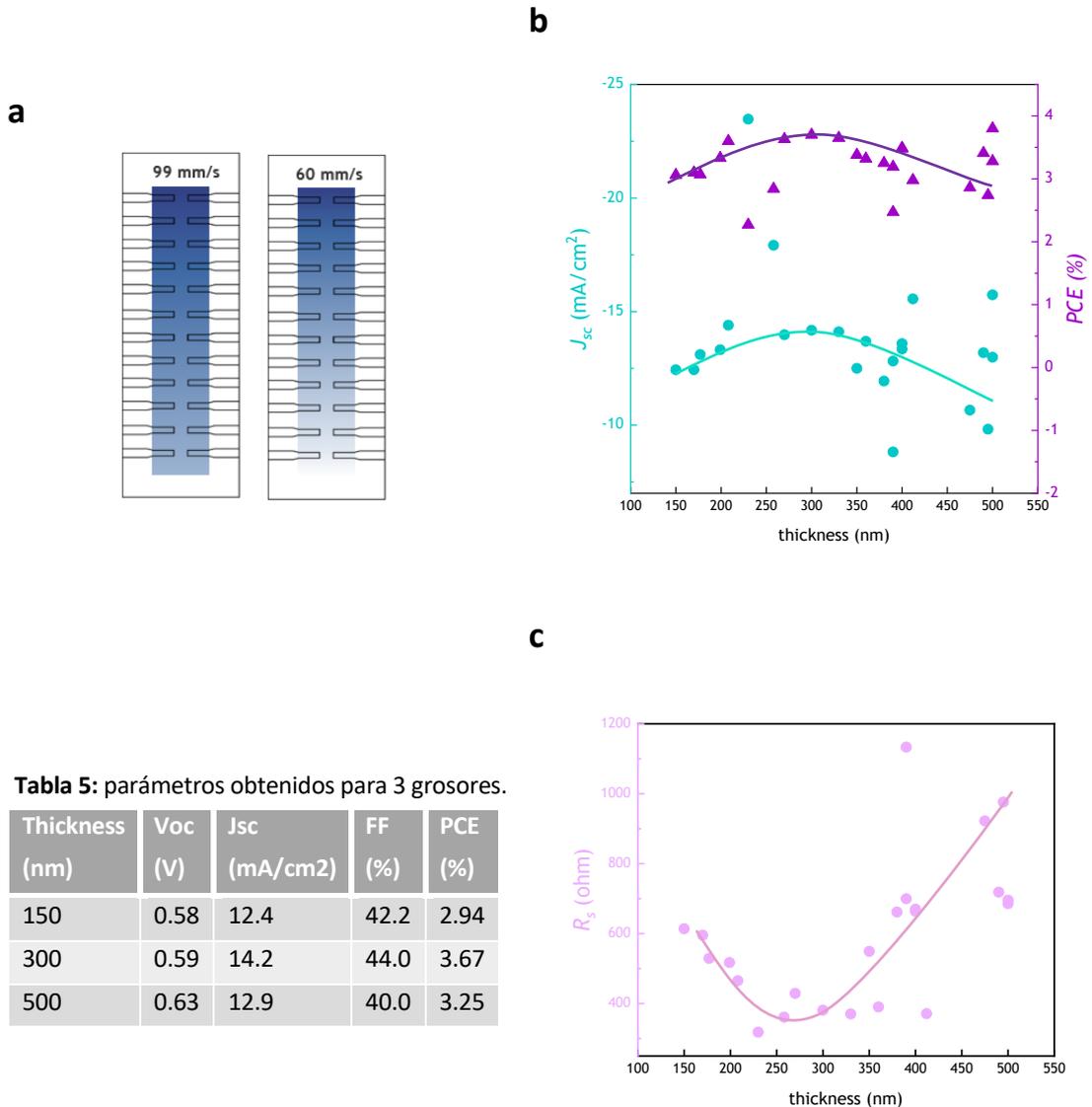
Otro factor que se debe destacar a la hora de comparar dispositivos semitransparentes con opacos es que en este caso se ha utilizado el mismo grosor de la PAL para ambas muestras. Este grosor ha sido optimizado para OPV opacos, donde existe una capa de Ag que actúa de espejo para los fotones no absorbidos, dando otra oportunidad para su absorción. En el caso de las semitransparentes esta capa no existe y se prevé, que se necesiten grosores de PAL mayores.

#### *Efecto del grosor de la capa activa:*

Este estudio se ha realizado para poder establecer una metodología que optimice el grosor de la capa activa. Se podría realizar para cualquier *stack* de muestra, pero en este caso se ha elegido una configuración semitransparente, con el fin de ajustar las condiciones para imprimir la PAL más gruesa adaptada al hecho de no tener una capa reflectante.

En este caso se han utilizado los sustratos de 24 pix. con el *stack*: *Glass/ITO/ZnO/PTQ10:Y6/HC-PEDOT:PSS/AgNWs*. Con el fin de agilizar el estudio, se ha aprovechado que el *Dr. Blade* genera gradiente al imprimir mayores longitudes y se han dispuesto los sustratos en paralelo a la dirección de impresión, para imprimir la PAL. De este modo, en una misma muestra de 24 pix. se obtienen 12 parejas de pix. de distinto grosor (Figura 30. a.). Se han fabricado dos muestras, a velocidades distintas para obtener mayor rango de grosores. Los parámetros de impresión se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.2.

A medida que aumenta el grosor, tanto el  $V_{oc}$ , la  $J_{sc}$  (Figura 30. b) y Tabla 5 y la eficiencia aumentan hasta un punto máximo, sobre los 300 nm de grosor de PAL, donde la  $J_{sc}$  empieza a disminuir. Este punto coincide con el grosor donde la  $R_s$  empieza a aumentar (Figura 30. c). La disminución en  $J_{sc}$  repercute en la eficiencia de los dispositivos, que también empieza a disminuir a partir de este punto (Figura 30. b). Se podría determinar que, al llegar a un cierto grosor, la capacidad de extracción de carga decae, debido al aumento de la  $R_s$ .



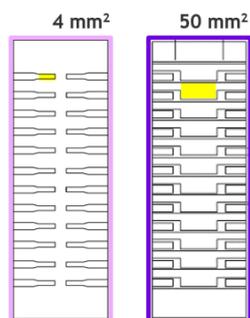
**Figura 30:** a) Esquema de las muestras obtenidas con gradiente para el estudio de optimización de grosores para dispositivos semitransparentes. b) Eficiencias medidas según grosor de la muestra y  $J_{sc}$  según grosor de la muestra d)  $R_s$  según grosor de la muestra.

Aunque se observa una clara tendencia de mejores eficiencias en grosores cercanos a los 300 nm, se obtienen valores parecidos de eficiencias en un rango de grosores amplios, por lo que se puede determinar que existe una tolerancia alta de grosores de esta PAL para fabricar dispositivos.

*Efecto del área de los dispositivos:*

Con el fin de poder escalar la tecnología, para poder generar una mayor potencia eléctrica, es interesante ver cómo afecta el aumento de área a las eficiencias de los dispositivos fabricados. Para ello se ha realizado un estudio en el que se comparan dos configuraciones iguales, pero con áreas activas distintas. Las muestras se han fabricado utilizando sustratos de 24 pix (con un área activa de 4

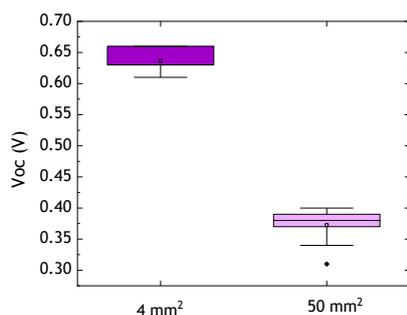
mm<sup>2</sup>), comparándolos con sustratos para módulos de vidrio; estos se han limpiado para calcular dispositivos individuales, con un área de 50 mm<sup>2</sup> cada uno (Figura 31. a.). Se ha impreso en todas las muestras el *stack*: *Glass/ITO/ZnO/PTQ10:Y6/HC-PEDOT:PSS/AgNWs*. Las condiciones de impresión se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.3.



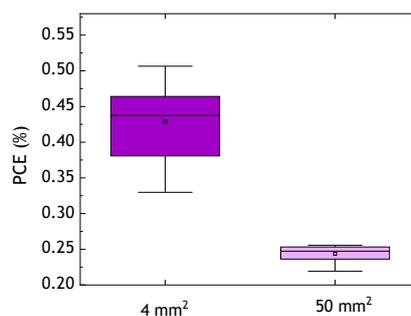
**Tabla 6:** parámetros obtenidos para las áreas de dispositivo distintas, datos del más representativo.

Àrea (mm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	I <sub>sc</sub> (mA)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)	R <sub>p</sub> (ohm)
4	0.59	0.48	14.2	44.0	3.67	2393
50	0.39	1.27	2.7	24.3	0.23	296

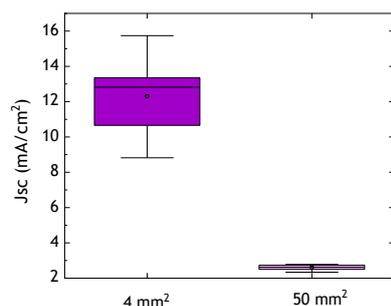
**a**



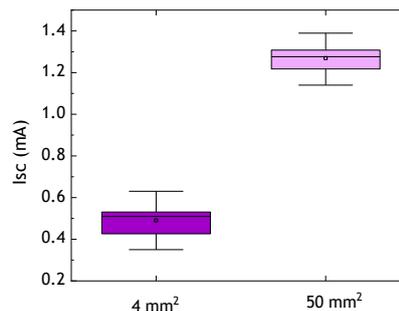
**b**



**c**



**d**



**e**

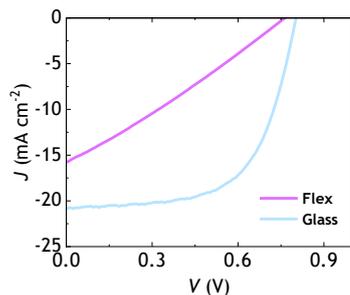
**Figura 31:** a) sustratos utilizados para los dos tipos de muestras, en amarillo el área activa delimitada. b) V<sub>oc</sub> obtenido para muestras de ambas áreas. c) PCE % obtenido para muestras de ambas áreas. d) J<sub>sc</sub> obtenido para muestras de ambas áreas. e) I<sub>sc</sub> obtenido para muestras de ambas áreas.

Al aumentar el área de los dispositivos, se puede ver que la corriente obtenida aumenta (Figura 31. e.). Sin embargo, se obtiene una densidad de corriente mucho menor (Figura 31. d.) Como el V<sub>oc</sub> de la

muestra con mayor área también disminuye (Figura 31. b.), las eficiencias obtenidas en dispositivos de área mayor son menores a las obtenidas con dispositivos de área menor. Este fenómeno podría explicarse por el aumento de inhomogeneidades en el área activa con al aumento de su superficie, ya que, al haber mayor superficie, hay más probabilidad de que contengan fallos de impresión o deficiencias en las intercaras. Una forma de detectarlo es viendo el aumento de la  $R_p$  (Tabla 6) que se produce con el aumento del área, ya que, al aumentar el número de defectos por capa, aumenta la posibilidad de que se produzcan fugas de corriente en esta.

### 6.1.2. Celdas OPV sobre sustrato flexible

Para llegar a introducir un OPV en el proceso de inyección, se debe pasar de imprimir los dispositivos en sustratos rígidos a sustratos flexibles. Para hacer una primera aproximación, se han seleccionado sustratos de PET-ITO, donde se han impreso dispositivos en condiciones parecidas a los impresos sobre vidrio. En este caso se han comparado dispositivos impresos sobre sustratos de 6 pix. y sobre sustratos de PET-ITO pequeños. Con los *stacks* correspondientes stack A: **Glass/ITO/ZnO/PM6:DTY6/MoOx/Ag** y stack B: **PET/ITO/ZnO/PM6:DTY6/MoOx/Ag**. Las condiciones de fabricación se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.4.



**Tabla 7:** parámetros obtenidos de los dispositivos más representativos impresos sobre sustrato rígido (vidrio) y sobre sustrato flexible (PET-ITO).

Sustrato	PAL	Rq (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
<b>Glass</b>	PM6:DTY6	1.76±0.6	0.80	20.7	62.4	10.34
<b>Flex</b>	PM6:DTY6	17.85±4.4	0.76	15.9	27.8	3.38

**Figura 32:** Curva J-V de los dispositivos más representativos impresos sobre sustrato rígido y sobre sustrato flexible.

Al cambiar de sustrato se observa una pérdida en la  $J_{sc}$ , acompañada de una rectificación significativamente más baja (Figura 32). Estos parámetros afectan directamente a la PCE obtenida (Tabla 7).

Uno de los factores que ha podido afectar en el descenso de la PCE, es el aumento del área activa producido al cambiar de sustrato (en el vidrio, los sustratos tienen un área de 4 mm<sup>2</sup> y en PET-ITO, un área aproximada de 56 mm<sup>2</sup>). Por otro lado, se ha analizado la rugosidad de ambos sustratos (en cristal, una media de  $R_q=1.76$  nm y en PET, una media de  $R_q=17.85$  nm). Al tener un sustrato con mayor rugosidad en el caso de los OPV flexibles, se esperan eficiencias más bajas, al reducirse la homogeneidad de las capas impresas, ya que, al tratarse de capas de grosores nanométricos, las variaciones en la superficie dentro de este orden de magnitud pueden afectar negativamente al rendimiento del OPV. Otra de las diferencias entre ambos sustratos es la resistividad del ITO, en

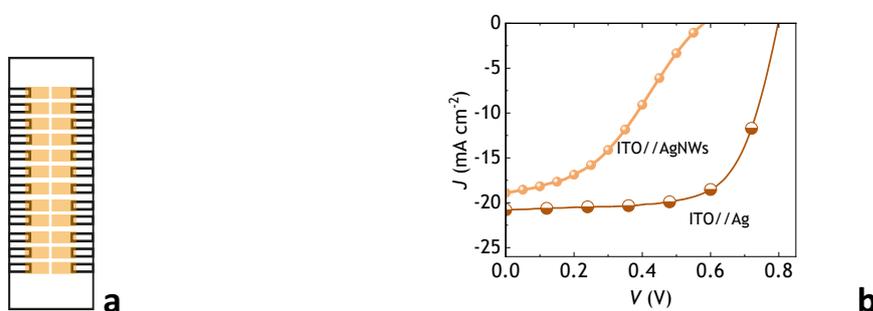
sustratos rígidos el ITO tiene una resistividad aproximada de  $R_s = 10 \Omega/\text{square}$  y en el caso del ITO depositado sobre PET,  $R_s = 50 \Omega/\text{square}$ . Este aumento de la resistividad del sustrato también influye en el aumento de la resistencia en serie del dispositivo. La suma de todas estas pérdidas resulta en una clara disminución de la eficiencia.

### 6.1.3. Estudio de alternativas a la utilización del ITO

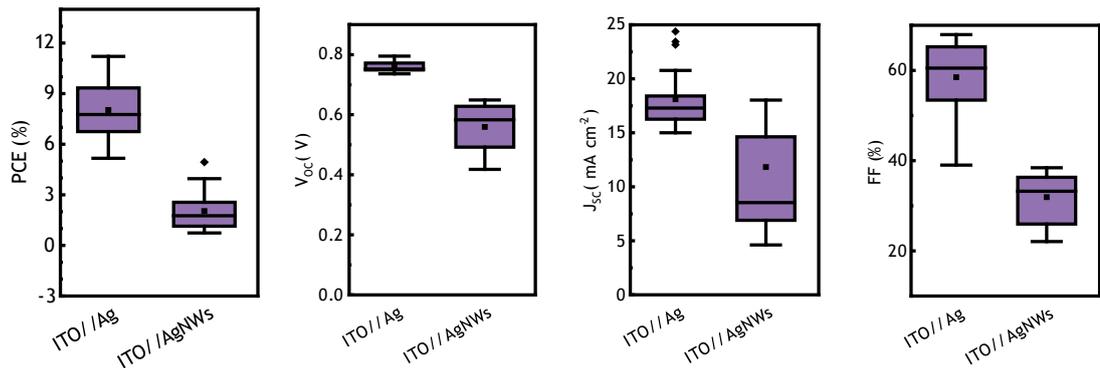
Aunque el ITO es el material utilizado como BE con el que mayores eficiencias se han logrado en OPV, existen un gran número de estudios que buscan alternativas a su utilización. Los recubrimientos de ITO no son compatibles con la fabricación a gran escala, ya que no se puede depositar mediante técnicas R2R. Por otro lado, al ser una capa de carácter cerámico, tiene poca tolerancia a la deformación, pudiéndose agrietar al ser sometido a grandes deformaciones [56] (por ejemplo, las que se producen en procesos como el termo conformado o durante la inyección). Otro factor, por el que se busca reemplazar el ITO, es por su elevado precio, debido a los procesos de fabricación que se utilizan y al coste de sus materiales. En esta línea, se han realizado diversos experimentos con el fin de probar materiales candidatos para sustituir el ITO como BE, priorizando que estos materiales sean compatibles con técnicas R2R.

#### *Sustitución por AgNWs sobre vidrio*

Para hacer una primera aproximación, se ha realizado un experimento de sustitución de ITO, sobre sustratos de vidrio. Para ello se ha realizado una muestra control, sobre sustrato de 24 pix. y una muestra con AgNWs, sobre sustrato vidrio de laboratorio. Para poder comparar ambas muestras se ha impreso el mismo *stack* de materiales: Glass/BE/ZnO/PM6:DTY6/MoOx/Ag variando el material del BE. Para las muestras de AgNWs se ha evaporado una capa de Ag con un patrón en los cristales de laboratorio (Figura 33. a.) de tal modo que los pixeles de Ag han servido para poder conectar la muestra para ser analizada. Se han utilizado capas de HTL y TE evaporadas para minimizar variables. Los parámetros de impresión de cada capa se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.5.



**Figura 33:** a) Esquema del diseño del sustrato, con la Ag evaporada (rectángulos blancos) y la capa de AgNWs estructurada formando cada píxel (rectángulos marrones). b) Curvas J-V de los pixeles más representativos de cada muestra.



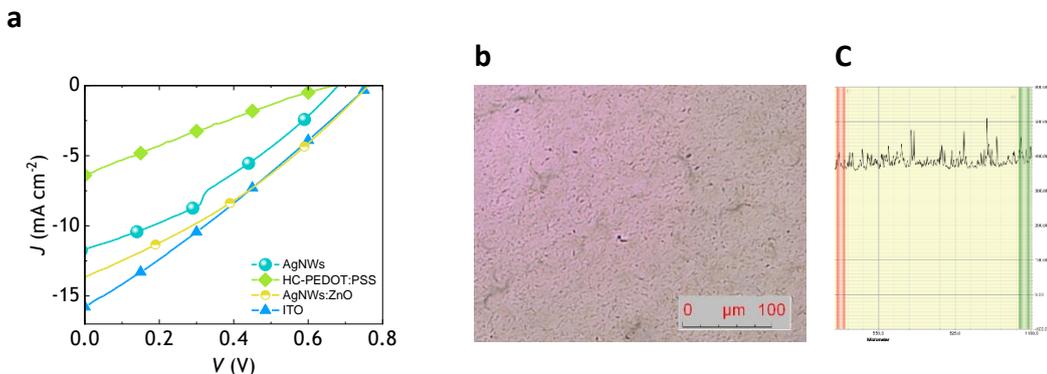
**Figura 34:** Estadística extraída de las celdas del experimento, comparando pixeles de ITO y pixeles de AgNWs.

Se puede ver que la eficiencia de los dispositivos es menor (Figura 33. b) y (Figura 34). Esta pérdida de la eficiencia es causada por la pérdida en el  $V_{oc}$  y el FF en las muestras con AgNWs como BE. La  $J_{sc}$  parece mantenerse, aunque hay mucha dispersión en los resultados (Figura 34).

Cabe esperar que el dispositivo funcione peor por la mayor rugosidad que tiene la capa de AgNWs frente a la capa de ITO ( $R_q$  ITO = 1.76 nm y  $R_q$  AgNWs = 4.3 nm), pero en comparación con el experimento anterior, el decaimiento del  $V_{oc}$  no puede estar justificado básicamente por el aumento de la rugosidad. El gran descenso en el  $V_{oc}$ , podría estar relacionado con la mala compatibilidad y falta de ajuste en la fabricación, de los materiales que conforman la PAL, ETL y BE.

### Sustitución del ITO en sustratos flexibles

Para sustituir el PET-ITO, se han probado distintas tintas para la capa de BE, depositadas sobre láminas de PET. Para ello se ha utilizado PET-ITO de referencia y se han preparado muestras con BE de los materiales: AgNWs, AgNWs:ZnO y PEDOT:PSS. El resto de las capas se ha mantenido igual entre muestras, *stack*: PET/BE/ZnO/PM6:DTY6/MoOx/Ag. Los parámetros de impresión de cada capa están en el Anexo A, en la Tabla A.6.

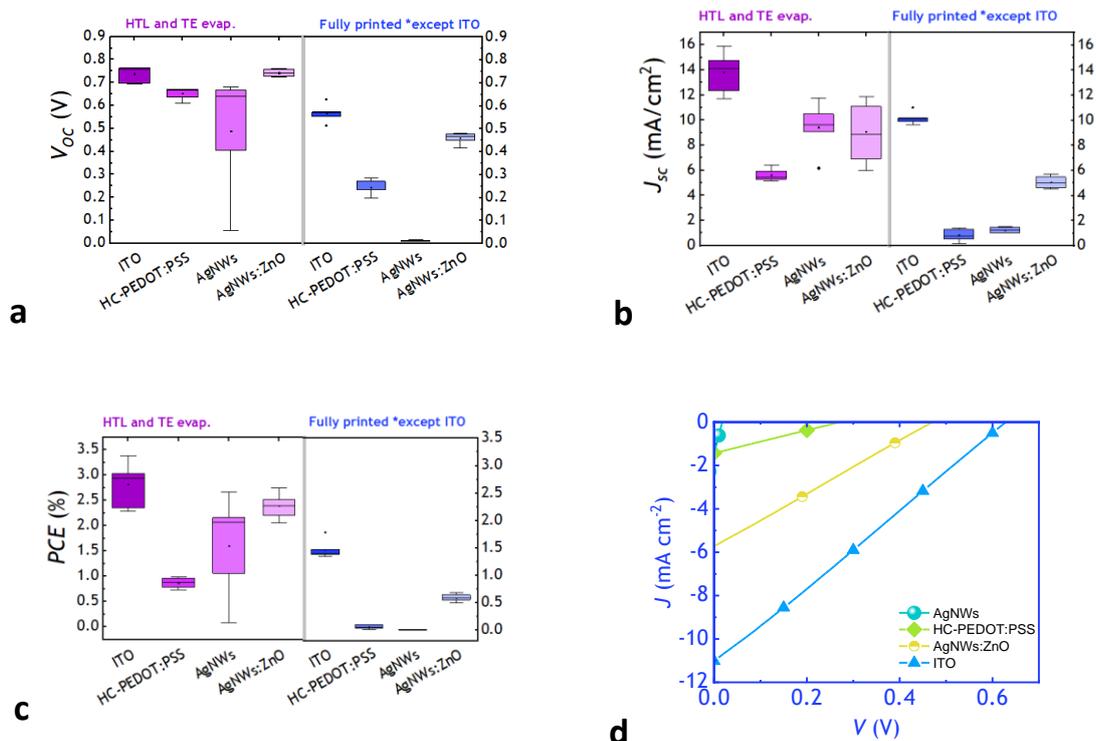


**Figura 35:** a) curvas J-V más representativas de cada muestra fabricada. b) Imagen en el microscopio de la capa de AgNWs:ZnO. c) Perfilómetro obtenida de la capa de AgNWs:ZnO.

Al sustituir el BE de ITO-PET por AgNWs o AgNWs:ZnO, la funcionalidad de las muestras no decae tanto como en las muestras de vidrio, debido a que el PET-ITO es más resistivo y rugoso que los sustratos de ITO sobre vidrio (Figura 35. a). La muestra fabricada con PEDOT:PSS, presenta peores resultados, que podrían estar promovidos por la mala adhesión de la tinta al PET y por la baja resistencia que ha presentado cuando se han impreso las posteriores capas.

La capa que más se acerca al funcionamiento del ITO, es la compuesta por AgNWs:ZnO, pero presenta mayor rugosidad que el resto (Figura 35. b. y c.), esta rugosidad es promovida por la presencia de agregados de nanopartículas de ZnO, que se observan en las imágenes de microscopía (Figura 35. b.). Esta rugosidad genera heterogeneidades que pueden afectar al funcionamiento de la capa.

Paralelamente, se ha probado la fabricación de muestras 100% impresas utilizando los mismos BE mencionados anteriormente. Para ello se ha utilizado el *stack*: PET/BE/ZnO/PM6:DTY6/HC-PEDTO:PSS/AgNWs, los parámetros de impresión se recogen en el Anexo A, en la Tabla 7.



**Figura 36:** a) Estadística de los  $V_{oc}$  obtenidos de las distintas muestras fabricadas con cada configuración. b) Estadística de los  $J_{sc}$  obtenidos de las distintas muestras fabricadas con cada configuración. c) Estadística de los PCE obtenidos de las distintas muestras fabricadas con cada configuración. d) Comparativa de las curvas J-V obtenidas de las muestras más significativas de cada configuración.

Al pasar a *stack* 100% impreso no se han conseguido muestras con BE de AgNWs funcionales (Figura 36. c). La eficiencia conseguida que más se acerca a la del ITO es la obtenida con las muestras que

contienen AgNWs:ZnO como BE (Figura 36. d). Las muestras de PEDOT:PSS presentan eficiencias muy bajas, promovidas por el gran descenso de su  $J_{sc}$  (Figura 36. b.). En comparación con las muestras con capas evaporadas, las eficiencias de todas bajan; aparte de la menor estabilidad de las capas impresas, se debería repetir el experimento ajustando los grosores de la PAL, ya que se han utilizado los mismos parámetros de impresión que para las muestras evaporadas. Como se ha mencionado en apartados anteriores, para muestras semitransparentes siempre se necesitan grosores superiores para lograr eficiencias comparables.

#### *Sustitución del PET-ITO para muestras 100% impresas:*

Para mejorar las eficiencias obtenidas en el experimento anterior, se han buscado nuevas alternativas para sustituto ITO para generar dispositivos 100% impresos. También se han buscado nuevas alternativas como TE para muestras semitransparentes, para intentar mejorar el funcionamiento de las muestras que utilizan AgNWs como TE, fabricadas anteriormente.

Como nuevo BE, se ha incorporado el *Flextrode*, un sustrato comercial proporcionado por InfinityPV. Está compuesto por *fingers* de plata impresa por serigrafía y una capa de HC-PEDOT:PSS que cumple la función de ETL pero también ayuda a transportar la corriente como electrodo inferior.

Como electrodo superior, también se han probado dos alternativas. Como hasta el momento la utilización de la tinta de AgNWs no ha dado resultados comparables a los obtenidos con TE evaporados, se ha probado con una tinta de Ag impresa por serigrafía. Esta nueva capa es opaca, pero en este caso se imprime en forma de *fingers* que dejan pasar la luz. Para aumentar su conductividad, se ha probado combinar esta capa con una de AgNWs impresa por slot-die para ayudar a dar continuidad a la capa sin añadir opacidad.

En el estudio también se han incorporado dos capas activas distintas. La compuesta por PM6:DTY6 y la compuesta por P3HT:o-IDTBR que utiliza CB como disolvente. Con esta capa se han conseguido mayores eficiencias y puede servir para genera muestras más estables que las obtenidas con la capa de PM6:DTY6. En ambas capas se ha corregido su grosor, para adaptarse a muestras semitransparentes.

En este estudio se han fabricado muestras con los *stacks* que se recogen en la Tabla 8, 9 y 10. Los parámetros de impresión se recogen en el Anexo A, en la Tabla A. 8. y las muestras indicadas con un asterisco han sido fabricadas por un laboratorio colaborador.

**Tabla 8:** Stack de las muestras fabricadas sobre Flextrode.

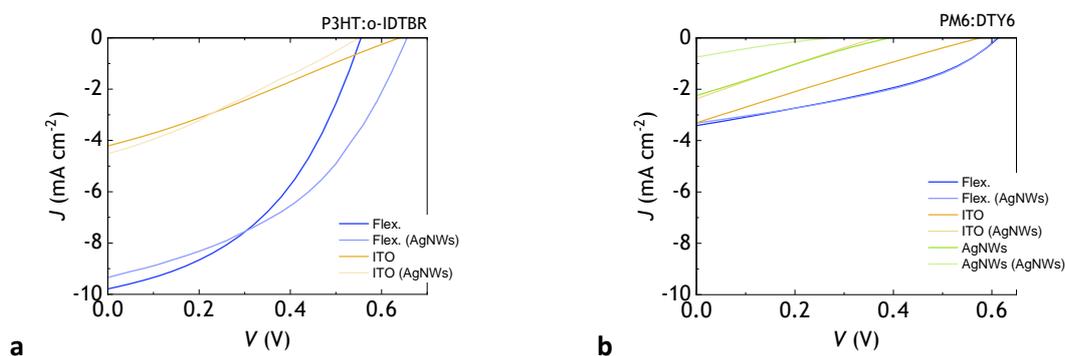
 1 pix. Àrea: 0.85cm <sup>2</sup>				
BE	Flextrode*	Flextrode*	Flextrode*	Flextrode*
ETL	Flextrode	Flextrode	Flextrode	Flextrode
PAL	P3HT:o-IDTBR	P3HT:o-IDTBR	PM6:DTY6	PM6:DTY6
HTL	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS
TE	AgNWs	AgNWs + Ag F	AgNWs	AgNWs + Ag F

**Tabla 9:** Stack de las muestras fabricadas sobre ITO.

 3 pix. Àrea: 0.56cm <sup>2</sup>				
BE	ITO	ITO	ITO	ITO
ETL	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
PAL	P3HT:o-IDTBR	P3HT:o-IDTBR	PM6:DTY6	PM6:DTY6
HTL	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS
TE	AgNWs	AgNWs + Ag F	AgNWs	AgNWs + Ag F

**Tabla 10:** Stack de las muestras fabricadas sobre AgNWs.

 5 pix. Àrea: 0.38cm <sup>2</sup>				
BE	AgNWs	AgNWs	AgNWs	AgNWs
ETL	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
PAL	P3HT:o-IDTBR	P3HT:o-IDTBR	PM6:DTY6	PM6:DTY6
HTL	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS
TE	AgNWs	AgNWs + Ag F	AgNWs	AgNWs + Ag F



**Figura 37:** Curvas J-V de las muestras con mejor funcionamiento de cada configuración. a) muestras con PAL de P3HT:o-IDTBR. b) muestras con PAL PM6:DTY6.

Las muestras que han funcionado mejor son las fabricadas con BE de *Flextrode*. Las muestras de ITO también han funcionado, aunque han presentado peores eficiencias y, en el caso de las muestras en las que se ha utilizado AgNWs de electrodo inferior, su funcionamiento ha sido muy deficiente; incluso no han funcionado en el caso de las muestras impresas con P3HT:o-IDTBR (Figura 37). Si se analiza en detalle, se puede ver en las muestras de *Flextrode*, una  $J_{sc}$  mayor que las que usan ITO, posiblemente causada por la mejor conductividad del sustrato (Resistencia del ITO medida en el experimento  $R_s \sim 130$  ohm y resistencia del *Flextrode*  $R_s \sim 2$  ohm). Por lo que se refiere a la capa de AgNWs incorporada como soporte al TE, se ha comprobado que no contribuye positivamente a la extracción de carga en ninguno de los casos. Al comparar los dos tipos de PAL, se observan mejores resultados con la mezcla fotovoltaica P3HT:o-IDTBR en comparación con la PM6:DTY6.

## 6.2. Fabricación de módulos OPV impresos

Para poder aumentar la potencia extraída de un módulo OPV, se deben buscar estrategias tanto para aumentar la  $J_{sc}$  como el  $V_{oc}$ , manteniendo el FF. Como ya se ha mencionado, la estrategia para aumentar la corriente que se extrae de un módulo con celdas interconectadas en serie, consiste en aumentar el área activa capaz de generar fotocorriente. Esto debe ir acompañado de un aumento lineal en la diferencia de potencial al interconectar celdas en serie, de tal modo que se sumen los voltajes extraídos en cada celda individual.

### 6.2.1. Optimización de módulos OPV en área pequeña

Para comprobar el diseño de las interconexiones y optimizar los métodos de fabricación y estructuración de los módulos OPV, se ha empezado fabricando muestras de área pequeña sobre vidrio. Primero en configuración con capas evaporadas y después con capas 100% impresas (excepto el ITO).

#### *Módulos OPV opacos*

Se han fabricado módulos OPV sobre sustrato de vidrio diseñados para módulos, dispuestos para poder obtener 12 celdas interconectadas, de  $40 \text{ mm}^2$  cada una (Figura 38). Se ha utilizado el *stack*: Glass/ITO/ZnO/PAL/MoOx/Ag. En distintas muestras se han probado composiciones de PAL distintas (composición de PAL para dispositivos evaluada en el apartado 7.1.1.). Los parámetros de impresión se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.9.

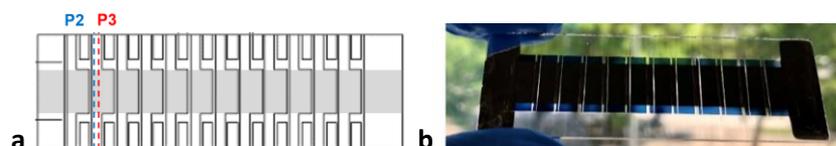


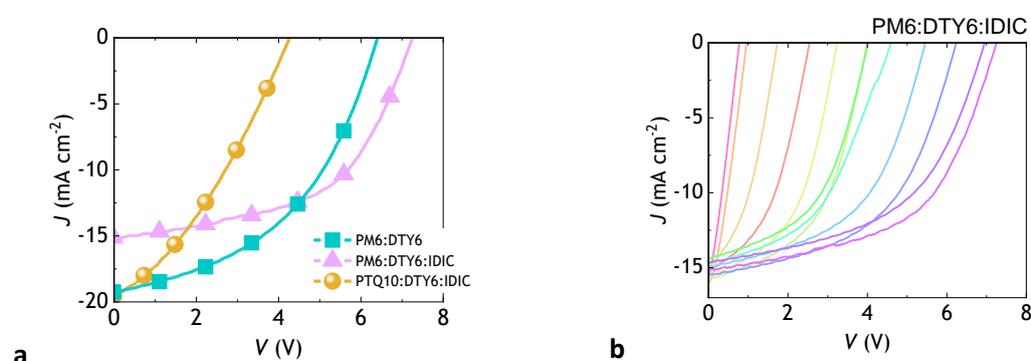
Figura 38: a) esquema de la configuración del módulo. b) imagen de la probeta fabricada y estructurada.

Como en el caso de los dispositivos individuales, la tinta para la capa activa que ha presentado mejores rendimientos es la constituida por PM6:DTY6. Si se considera el introducir o no IDIC, se puede ver que, al hacerlo, se consigue un mayor  $V_{oc}$ , FF y PCE, aunque la  $J_{sc}$  disminuye (Figura 39. a.) y Tabla 11. El descenso de la  $J_{sc}$  se justificaría por el descenso de la absorbancia del material ternario (Figura 27. b.).

**Tabla 11:** Parámetros obtenidos de las muestras más significativas de cada configuración.

n. cell	PAL	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{sc}$ (mA)	FF (%)	$V_{mpp}$ (V)	$I_{mpp}$ (mA)	$P_{mpp}$ (mW)	PCE (%)
12	PM6:DTY6	6.39	1.6*	7.67	46	4.25	5.49	22.55	4.9
12	PTQ10:DTY6:IDIC	4.25	1.6*	7.82	34	2.31	4.85	11.21	2.3
12	PM6:DTY6:IDIC	<b>7.24</b>	1,3*	6.05	54	5.22	4.52	23.63	<b>5.0</b>
1	PM6:DTY6:IDIC	0.76	<b>15.8</b>	6.30	29	0.40	3.70	1.39	3.5

\*Medida correspondiente a la  $J_{sc}$  considerando el área de la suma de todas las celdas que conforman el módulo.



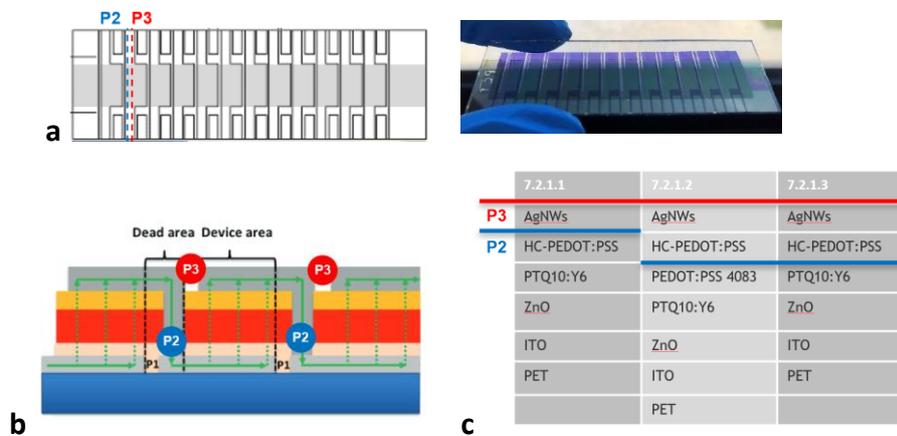
**Figura 39:** a) Curvas J-V más significativas de los módulos fabricados con cada PAL. b) Curvas J-V del módulo con la PAL ternaria. De izquierda a derecha se muestran las curvas resultantes de medir el módulo sumando celda a celda.

Una forma de ver si las interconexiones generadas están funcionando, es comprobar que el  $V_{oc}$  total es igual a la suma del  $V_{oc}$  de cada celda (Figura 39. b). En este caso el  $V_{oc}$  de una celda es de  $V_{oc\ 1cell} = 0.76$  V, el esperado es de  $V_{oc\ modulo\ teórico} = 9.12$  V y el obtenido es de  $V_{oc\ total} = 7.24$  V. La diferencia entre el  $V_{oc}$  teórico y el experimental se achaca a defectos en las interconexiones, la acumulación de resistencia en serie o a variaciones de funcionamiento entre celdas. Este fenómeno se puede observar en la Figura 14. b. ya que no todas las curvas se desplazan de forma constante hacia la derecha; en algunos casos la adición de potencial al aumentar el número de celdas no es lineal.

Por otro lado, la  $J_{sc}$  debería permanecer constante en la configuración utilizada, con las interconexiones en serie. En el caso del módulo experimental, se observa un ligero descenso de la  $J_{sc}$  total en comparación con la de la primera celda medida (Figura 39. b), aunque con diferencias negligibles.

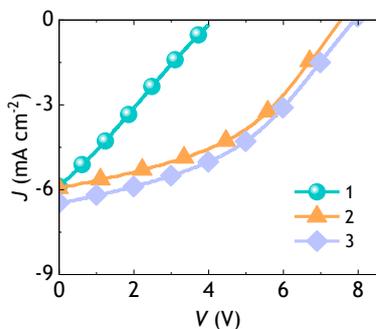
Módulos OPV 100% impresos (excepto ITO)

Para optimizar el diseño de las interconexiones y optimizar los parámetros de fabricación para módulos semitransparentes, también se han utilizado los sustratos de vidrio para módulos (Figura 40. a). Para fabricar los módulos impresos, se utiliza PEDOT:PSS como HTL. A diferencia del MoOx, el PEDOT:PSS es conductor, por lo que en este experimento se estudia cual es el orden óptimo para estructurar los módulos que contienen PEDOT:PSS como HTL. Debido a sus propiedades, el PEDOT:PSS, podría ayudar a aumentar la conductividad en las interconexiones al entrar en contacto con el electrodo inferior. Por este motivo se han fabricado 3 módulos, con tres *stacks* y métodos de estructuración distintos (Figura 40. c). Los parámetros de impresión para fabricar cada muestra se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.10.



**Figura 40:** a) esquema de la configuración del módulo. b) esquema de la estructuración realizada para generar las interconexiones en los módulos. c) *stack* de cada muestra, indicando después de que capa se ha realizado cada estructuración.

En la configuración 1 se ha copiado el orden de estructuración para módulos opacos estudiado en el caso anterior. En la 2, se ha utilizado un PEDOT:PSS de HTL y se ha añadido al electrodo superior otro tipo de PEDOT (HC-PEDOT:PSS). Finalmente, en la 3, se ha repetido la configuración 2, pero eliminando la capa de HTL, simplemente utilizando el PEDOT conductor sumado al TE (Figura 40. c).

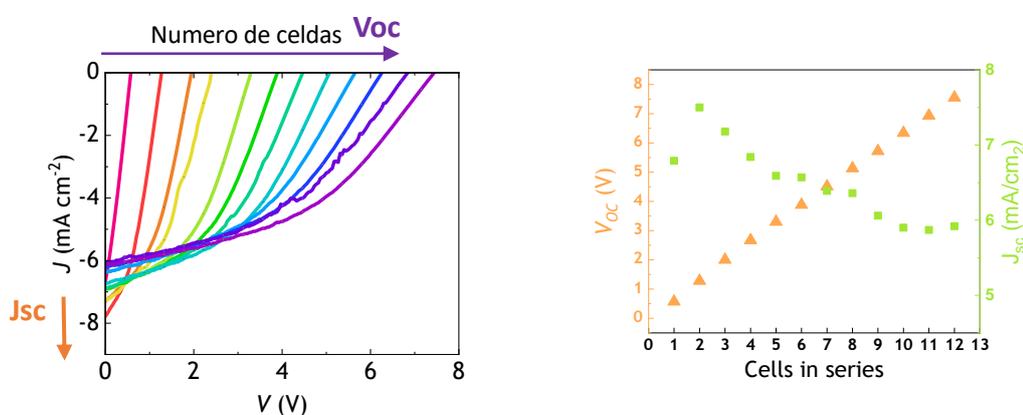


**Tabla 12:** Parámetros obtenidos de cada configuración de módulo impreso.

Sample	Voc (v)	Jsc (mA/cm2)	FF (%)	Vmpp (V)	Imp (mA)	Pmpp (mW)	PCE (%)
1	3.96	5.3	24.5	1.87	0.88	1.86	0.52
2	7.90	6.5	42.2	4.83	1.17	8.59	1.79
3	7.55	5.9	44.0	4.96	1.59	7.88	1.64

**Figura 41:** Curvas J-V de cada configuración de modulo impreso midiendo las 12 celdas juntas.

La configuración con la estructuración “tradicional” obtiene una eficiencia más baja (Tabla 10) producida por un descenso en el  $V_{oc}$  y la rectificación de la curva (Figura 41). En las configuraciones donde se utiliza el HC-PEDOT:PSS como capa añadida en la interconexión, para mejorar la conducción entre TE y BE, se ve un claro aumento de su eficiencia, siendo mejor la opción 3, en la que se utilizan dos tipos de PEDTO:PSS. Como la  $J_{sc}$  del módulo 1 no cambia, se puede achacar su peor funcionamiento a una mala interconexión entre celdas, ya que parece que el  $V_{oc}$  de cada celda no se está sumando. Aunque se extrae mayor potencia con el módulo con los dos PEDOT:PSS, esta opción puede no ser óptima, ya que se debe incorporar una capa más en el *stack* del módulo. La impresión de una capa más conlleva más material gastado, más pasos en la fabricación y la posibilidad extra de acumular defectos.



**Figura 42:** a) Curvas J-V resultantes de medir el módulo con la configuración 2. De izquierda a derecha, se ha medido el módulo sumando cada vez una nueva celda. b) Representación de la evolución del  $V_{oc}$  y de la  $J_{sc}$  a medida que se suman celdas a la medición del módulo.

**Tabla 13:** Parámetros resultantes de medir el módulo con la configuración 2, de una celda o de la suma de todas las celdas.

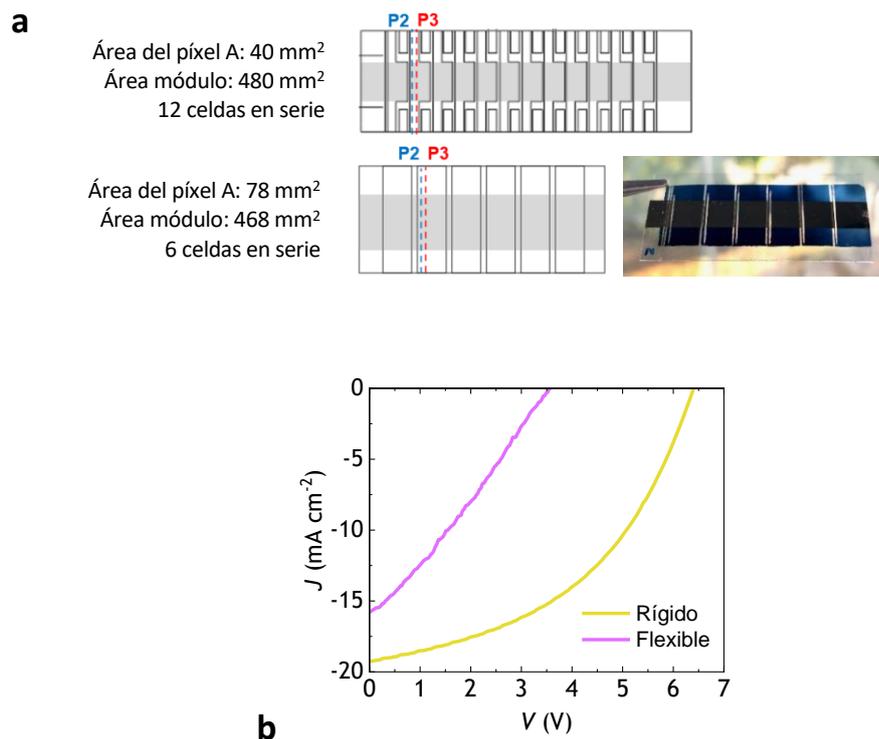
	1 cell	12 cells
Àrea (cm <sup>2</sup> )	0,4	<b>4,8</b>
$V_{oc}$ (V)	0.57	<b>7.55</b>
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	6.79	5.59
$V_{mpp}$ (V)	0.3	<b>4.92</b>
$J_{mpp}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	3.61	4.15
FF (%)	28	44
PCE (%)	1.08	1,64

En este módulo, como en el anterior, se valida la funcionalidad de las interconexiones, al ver que, con cada celda añadida, el  $V_{oc}$  aumenta de forma lineal (Figura 42. b). En este caso el  $V_{oc}$  *1cell* es inferior al esperado, si se observa el  $V_{oc}$  *total* obtenidos (Tabla 13), pudiéndose deber al mal funcionamiento de

la primera celda del módulo. Por lo que respecta la  $J_{sc}$  debería verse constante con la adición de celdas a la medición, pero como se ve en la Figura 42. a y b, va descendiendo de forma clara. La variación de la  $J_{sc}$ , como en el caso anterior, se atribuye al funcionamiento distinto de cada celda y/o a la poca homogeneidad que presentan las áreas de las celdas unas respecto a otras, siendo la  $J_{sc}$  limitante la de la celda que menor corriente aporta o a la celda con el área más sobreestimada. En este caso, se ve una clara disminución en su valor. Esta disminución de la fotocorriente podría estar atribuida a un aumento acumulado en la  $R_s$  producido por la mayor distancia entre los electrodos de cada celda y los puntos de medida, y por el mayor recorrido de la corriente a lo largo de las interconexiones, a medida que se añaden celdas a la medición.

### 6.2.2. Módulos OPV sobre sustratos flexibles

Para comprobar el funcionamiento de módulos OPV sobre sustrato flexible, se ha utilizado un sustrato de PET-ITO pequeño. No se han utilizado alternativas al ITO para la fabricación de módulos, ya que éstas no soportan la estructuración manual, porque al ser menos duras que el ITO, al pasar el punzón para generar el P2, se destruye el BE.



**Figura 43:** a) Esquema de los dos módulos comparados, arriba el módulo de vidrio y abajo el de PET. b) curvas J-V de los módulos fabricados sobre sustrato rígido y flexible.

En una primera aproximación se ha comparado el módulo opaco, del que se ha hablado en el apartado anterior, con uno fabricado sobre PET-ITO (Figura 43. a.). Ambos fabricados con la configuración *stack*:

PET/ITO/ZnO/PM6:DTY6/MoOx/Ag. Los parámetros de impresión del módulo sobre sustrato flexible se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.11.

Se observa un descenso en todos los parámetros del módulo, destacando el  $V_{oc}$ , la  $J_{sc}$  y el FF (Figura 43. b.). Como ya se ha comentado en apartados anteriores, al pasar al sustrato de ITO-PET, se espera un descenso en su funcionalidad, causada por el aumento del área de cada celda, la mayor resistividad del ITO sobre sustrato flexible y el aumento de la rugosidad del sustrato.

Para intentar mejorar la funcionalidad de los módulos fabricados sobre sustratos flexibles, se han hecho pruebas con distintos grosores y concentraciones de capa activa. Para ello se han creado módulos con la misma configuración que el anterior, pero con las variaciones en la PAL que se muestran en la Tabla 14 y 15. Los parámetros de impresión para fabricar las muestras se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.12.

**Tabla 14:** Resultados obtenidos para los módulos de 6 celdas interconectadas en serie, con distintos grosores de PAL con concentración 22mg/ml.

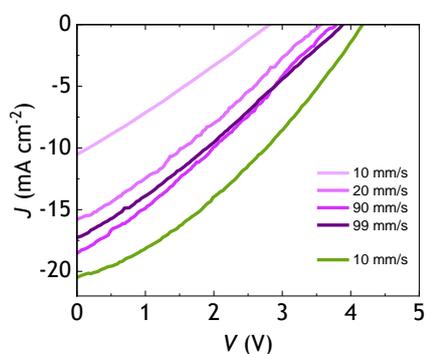
V (mm/s)	Àrea (cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Isc (mA)	FF (%)	Vmpp (V)	Impp (mA)	Pmpp (mW)	PCE (%)
10	2.64	<b>2.82</b>	11.2	4.52	27.2	1.5	2.3	3.47	1.3
20	2.64	<b>3.58</b>	15.8	6.93	28.7	1.8	3.9	7.13	2.7
90	2.64	<b>3.76</b>	18.5	8.15	28.8	1.9	4.6	8.85	3.4
99	2.64	<b>3.89</b>	17.3	7.61	28.4	1.99	4.2	8.41	3.2

↓ + Grosor -

**Tabla 15:** Resultados obtenidos para los módulos con distintos grosores de PAL con concentración 22mg/ml.

V (mm/s)	Àrea (cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Isc (mA)	FF (%)	Vmpp (V)	Impp (mA)	Pmpp (mW)	PCE (%)
10	2.64	<b>4.20</b>	20.4	8.8	33.3	2.5	5.5	12.5	4.7
20	1.80	<b>3.00</b>	25.0	7.5	28.8	1.6	4.2	6.5	3.6
50	2.64	<b>3.81</b>	14.4	6.4	32.2	2.2	3.2	7.8	3.0

↓ + Grosor -



**Figura 44:** curvas J-V obtenidas para cada grosor de PAL de 22mg/ml y la curva de la mejor muestra obtenida con concentración 33mg/ml.

Con la concentración de PAL de 22 mg/ml, se ha conseguido llegar a un posible máximo de  $J_{sc}$ , mientras que parece que el  $V_{oc}$  sigue aumentando con el grosor (Tabla 14). Este resultado es como el obtenido en el apartado 7.1.1., en el que no se llegaba a un máximo de  $V_{oc}$  pero si de  $J_{sc}$ .

Para intentar llegar al máximo de  $V_{oc}$ , se debería seguir aumentando el grosor de la capa activa, imprimiendo a mayores velocidades con el Dr. Blade. En este caso, la última muestra se ha realizado a 99mm/s que es el máximo de velocidad que permite el dispositivo. Llegados a este punto, para obtener más grosores, se podría realizar una doble capa o aumentar la concentración de la formulación de PAL. En este experimento se ha optado por la segunda opción, imprimiendo muestras con una PAL de 33 mg/ml. Se ha observado que con menores velocidades ya se llegan a grosores mayores que con la concentración anterior, llegando al máximo de eficiencia con una velocidad de impresión de 10 mm/s (Figura 44) y (Tabla 15).

#### *Efecto de la intercara HTL/TE en módulos OPV evaporados*

Uno de los elementos críticos en un OPV es la intercara entre las distintas capas que lo componen, las posibles irregularidades que pueden contener promueven un mal contacto entre materiales, que aumenta la resistencia en serie del dispositivo y disminuye su conductividad, generando peores eficiencias. En el caso de los dispositivos OPV con las capas HTL y TE evaporadas, se garantiza una buena intercara, ya que no se extraen las muestras de la evaporadora entre la deposición de ambas capas, garantizando que no se depositan partículas o humedad en la superficie. En los módulos OPV con estas capas, se pierde esta propiedad, ya que se deben extraer las muestras entre la deposición de la HTL y TE, para realizar el P2. En este estudio, se ha querido comprobar si afecta más a la eficiencia del módulo, el hecho de tener una peor intercara o el hecho de tener una interconexión entre TE y el BE con la capa HTL entre ambas.

Para ello se han fabricado dos módulos iguales, pero siguiendo órdenes de estructuración distintos. En la primera muestra se ha seguido el proceso habitual, sacando la muestra tras depositar la HTL para realizar la P2 y después seguir con la evaporación TE y el P3. En la otra muestra, se ha generado el P2 encima de la PAL y posteriormente se han depositado los materiales de la HTL y TE sin sacar la muestra al exterior, para finalmente generar el P3 (Tabla 16). Las muestras se han fabricado con el *stack*: PET/ITO/ZnO/PM6:DTY6/MoOx/Ag y los parámetros de impresión se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.13.

**Tabla 16:** Orden de la estructuración seguido para comprobar el efecto de la interna cara en la funcionalidad de las muestras evaporadas.

	PAL+HTL+P2/TE+P3	PAL+P3/HTL+TE+P3
<b>P3</b>	Ag evap.	Ag evap.
<b>P2</b>	MoOx evap.	MoOx evap.
	PM6:DTY6	PM6:DTY6
	ZnO	ZnO
	ITO	ITO
	PET	PET

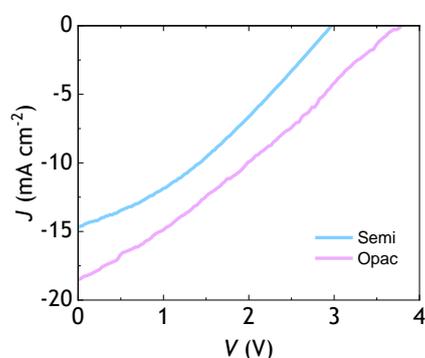
**Tabla 17:** Parámetros obtenidos para la muestra PAL+HTL+P2/TE+P3 y PAL+P3/HTL+TE+P3

Mostra	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Isc (mA)	FF (%)	Vmpp (V)	Impp (mA)	Pmpp (mW)	PCE (%)	Rs (ohm/cm <sup>2</sup> )
PAL+P2/HTL+TE+P3	4.20	20.4	8.8	33.3	2.5	5.5	12.5	4.7	716
PAL+HTL+P2/TE+P3	3.20	23.4	8.9	33.1	1.8	5.2	9.3	4	465

Al no sacar el módulo de la evaporadora, la intercara entre las dos capas es mejor, por este motivo se supone que el  $V_{oc}$  de la muestra que no se ha sacado de la evaporadora es mejor (Tabla 17). Por lo contrario, en la interconexión entre TE y BE hay una capa de MoOx, que aumenta la resistencia en serie (Tabla 15) del módulo, promoviendo una disminución en la corriente obtenida y con ella un descenso en la  $J_{sc}$ . El descenso en la corriente debido al aumento de  $R_s$  no es tan grande como la mejora en el  $V_{oc}$ , por lo que se podría considerar que es preferible mejorar la intercara que la interconexión entre celdas. Aun así, serían deseables alternativas para conseguir esta intercara sin empeorar la interconexión.

#### Comparación entre módulos PET-ITO opacos y semitransparentes

Paralelamente, se ha fabricado un módulo semitransparente y flexible con el *stack*: PET/ITO/ZnO/PM6:DTY6/HC-PEDOT:PSS/AgNWs con PAL de 22 mg/ml y se ha comparado con el mejor de los módulos opacos de PAL 22mg/ml, del experimento anterior. Los parámetros de impresión utilizados se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.14.



**Figura 45:** Curvas J-V comparando el módulo opaco con el impreso, ambos en sustratos PET-ITO y de 6 interconectadas en serie.

**Tabla 18:** Parámetros obtenidos para el módulo impreso, comparados con los parámetros del mejor modulo opaco de PAL 22 mg/ml.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm2)	Isc (mA)	FF (%)	Vmpp (V)	Impp (mA)	Pmpp (mW)	PCE (%)
<b>Opaco</b>	<b>3.76</b>	18.5	8.15	28.8	1.9	4.6	8.85	3.35
<b>Semi</b>	<b>2.97</b>	14.6	11.42	33.3	1.6	6.7	11.3	2.41

La eficiencia del módulo impreso es menor, ya que comparando la evaporación con la impresión mediante Dr. Blade, se suelen acumular más errores, promoviendo peores intercaras y fallos en la deposición. Como se ha visto en apartados anteriores al utilizar el *stack* de materiales que se utiliza en el proyecto para muestras 100 % impresas, se produce un descenso en el  $V_{oc}$  por la baja compatibilidad entre estos y un descenso en la  $J_{sc}$ , por la falta de optimización del grosor de la PAL (Figura ) y (Tabla .

También se debe considerar que los módulos impresos son semitransparentes y al no tener la capa de Ag evaporada, se pierde el efecto especular que resultaría en un doble camino óptico, por lo que los fotones no absorbidos se pierden por transmisión. Como el grosor de la PAL esta optimizado contando con el efecto de reflexión, en semitransparentes se debería contrarrestar estas pérdidas aumentando la absorción de la PAL, es decir, aumentando su grosor. La limitación de tener una PAL más gruesa, en materiales semiconductores con movilidad limitada, es que las cargas separadas tienen mayor recorrido hasta los electrodos, por lo que existe mayor posibilidad de que estas se recombinen y no acaben aportando a la fotocorriente.

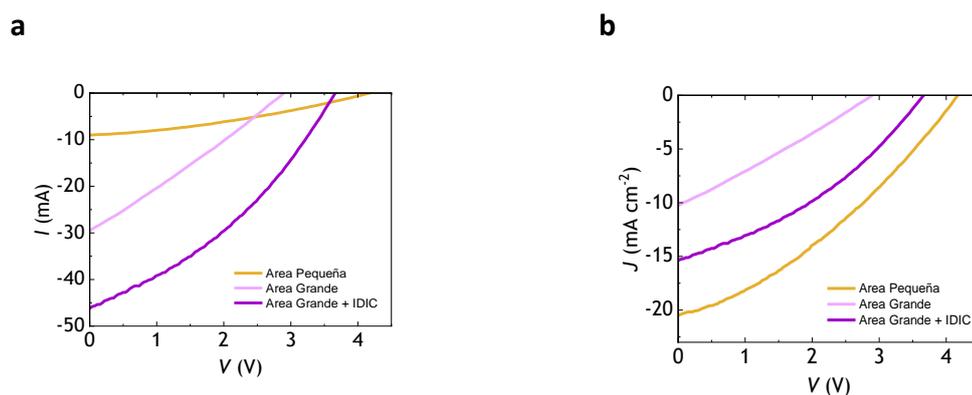
### 6.2.3. Escalado de módulos OPV

Como ya se ha indicado, para aumentar la potencia extraída de los módulos OPV, se debe aumentar el potencial extraído y la corriente. La interconexión de celdas en serie para el aumento de voltaje ha quedado probada en la sección anterior. En este experimento se fabrican módulos con mayor área activa para poder generar y extraer más corriente por dispositivo.

Para realizar el proceso de escalado lo primero que se ha hecho es fabricar un módulo de las mismas características que el anterior, pero con mayor área en cada celda (Figura 46). Para fabricarlos se ha utilizado el *stack*: PET/ITO/ZnO/PM6:DTY6/MoOx/Ag y los parámetros utilizados para la deposición de las capas se recogen en el Anexo A, en la Tabla A.15.



**Figura 46:** Muestras de módulos OPV sobre sustrato flexible. a) Módulo de área pequeña ( $2.67 \text{ cm}^2$ ). b) Módulo de área grande ( $17.28 \text{ cm}^2$ ).



**Figura 47:** a) Curva I-V del módulo de área grande comparado con la curva del módulo de área pequeña. b) Curva J-V del módulo de área grande comparado con la curva del módulo de área pequeña.

**Tabla 19:** Parámetros obtenidos con los módulos de área pequeña (6 celdas) y área grande (6 celdas).

Área (cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>sc</sub> (mA)	FF (%)	V <sub>mpp</sub> (V)	I <sub>mpp</sub> (mA)	P <sub>mpp</sub> (mW)	PCE (%)
2,64	<b>4,2</b>	20,4	8,8	33,3	2,5	5,5	12,5	4,7
17.28	<b>2.893</b>	10.26	29.52	26.94	1.5	15.33	23.01	1.33
18	<b>3.67</b>	15.35	46	35.4	2.1	28.56	<b>59.75</b>	3.3

Al aumentar el área, aumenta la fotocorriente del módulo (Figura 47. a) y con ella la potencia extraída, pero de forma poco eficiente. Si se analiza la corriente que se extrae por el área activa que tienen las celdas del módulo (Figura 47. b), se ve que la  $J_{sc}$  disminuye con el aumento del área (Tabla 19).

Para corregir este descenso de la eficiencia, se ha introducido IDIC en la composición de la PAL, elemento que, como se ha demostrado en anteriores apartados, en capas activas constituidas por PM6:DTY6 ayuda a la rectificación de la curva y al aumento de su eficiencia. Gracias a la presencia de IDIC, se consigue un mayor  $V_{oc}$  y un FF, consiguiéndose una eficiencia en los módulos de área grande más próxima a los de área pequeña (Tabla 19). Gracias al aumento de la eficiencia en área grande, se consigue un gran aumento en la potencia extraída (Tabla 19).

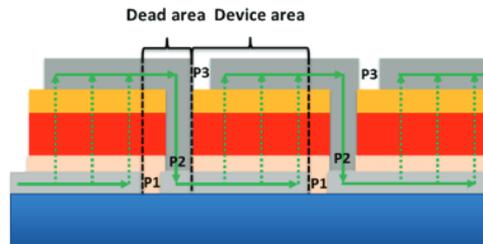
#### 6.2.4. Áreas de mejora

Para fabricar y escalar módulos OPV, en este trabajo se han identificado dos principales áreas de mejora. Por un lado, la impresión de capas homogéneas de mayor grosor y, por otro, a la estructuración de los módulos.

Al imprimir módulos de mayor tamaño con Dr. Blade se ha podido observar que las capas depositadas presentaban un fuerte gradiente. Los primeros mm coinciden con el grosor esperado para la velocidad de deposición y composición de tinta, pero posteriormente el grosor va disminuyendo. Si se añade mayor cantidad de tinta en el cabezal, tampoco se soluciona, ya que este puede contener un volumen

máximo de tinta, que parece no ser suficiente para imprimir toda la capa uniformemente. Tampoco se ha podido solventar cambiando la temperatura o altura de la cuchilla. Así que, en este proyecto se propone cambiar de técnica de impresión y utilizar el mecanismo de impresión por slot-die, ya que, permite inyectar tinta de forma gradual en el cabezal durante la deposición. Mediante este sistema se ha podido imprimir en muestras grandes sin generar gradiente.

Para la estructuración de los módulos se ha seguido la metodología explicada en el apartado 3.5., extrayendo el material de las líneas con un punzón y una regla. Pero debido a esta estructuración se pierde mucha área activa (Figura 25). Para evitar esta pérdida y con ella la pérdida de corriente generada, se ha diseñado otro método, en el que la estructuración se realiza de forma automática en todas las celdas, mediante un peine plástico sujeto al cabezal del Slot-die, también explicado en el apartado de métodos.

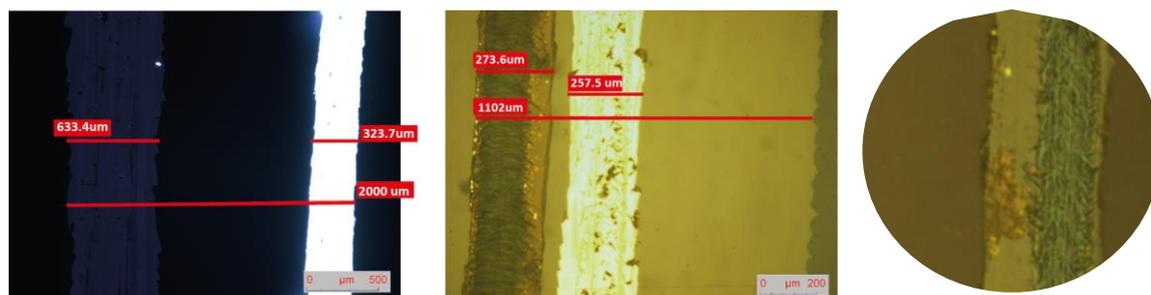


**Figura 48:** área activa perdida debido al ancho de las líneas de la estructuración y a la distancia entre ellas.

Gracias a este método también se logra una mayor homogeneidad en el área de las celdas y con ello un mayor control de la  $J_{sc}$  medida en el módulo. Como las púas del peine son más finas que el punzón, se consigue reducir el espacio que ocupa la interconexión y con ello ampliar el área activa o factor geométrico de llenado (GFF).

Si se comparan ambos métodos, se ha conseguido un ancho total de área muerta de  $1102 \mu\text{m}$  estructurando con el peine, en cambio, con el punzón, solo la distancia entre P2 y P3 ya era de  $2000 \mu\text{m}$  (Figura 49 a y b.).

La problemática del método reside en el hecho de que algunas de las muestras que se han fabricado han dejado de funcionar. Analizando la línea generada con detalle (Figura 27. b.), se observa que en algunos casos en la capa de ITO al pasar el peine se generan *cracks*. Estos, pueden ser indicativo de la rotura de la capa cerámica y con ello, de la pérdida en su capacidad para conducir bien la carga.



**Figura 49:** Comparativa de las interconexiones generadas con punzón con las generadas con el peine. a) distancia entre P2 y P3 de las interconexiones generadas con punzón. b) distancia total de la área muerta, en las interconexiones generadas con peine. c) ITO con *cracks* generados con el peine.

Para poder mejorar la calidad de las interconexiones y maximizar el área activa, se podría plantear utilizar el método de estructuración que se utiliza en muchas de las publicaciones en las que experimenta con módulos OPV: el láser pulsado. Gracias a esta técnica se consiguen anchos de línea del orden de decenas de micras y anchos totales de área perdida de  $200\ \mu\text{m}$  [23]. Con el láser también se podría plantear la posibilidad de estructurar módulos con BE de materiales menos duros que el ITO, ya que permite controlar la potencia, permitiendo estructurar capas superiores sin dañar el BE.

### 6.3. Incorporación de OPV en piezas plásticas inyectadas

#### 6.3.1. Efectos estructurales de la inyección en OPV

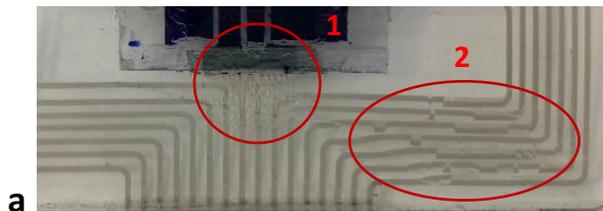
A continuación, se expone el análisis físico de las muestras inyectadas, centrando el estudio en cómo se han corregido los distintos defectos en las piezas a medida que se han hecho pruebas de inyección. Para ello se divide el análisis en tres fases, ya que se han utilizado 3 estrategias para preparar las muestras (descripción de las estrategias en el apartado 3.6.2.).

*Resultados obtenidos con las muestras de la Estrategia 1:*



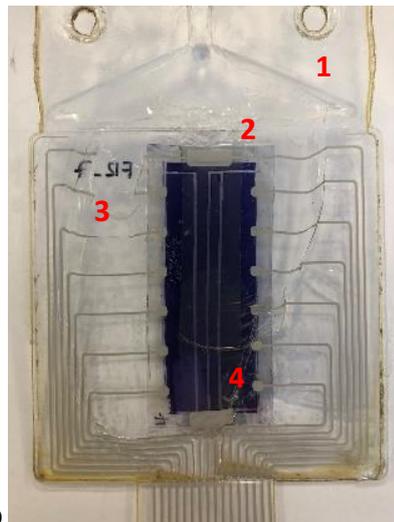
**Figura 50:** a) esquema de la configuración de la muestra inyectada. b) Foto de una muestra inyectada con TPU.

Para la *Estrategia 1* se han inyectado muestras como la que se muestra en el esquema de la Figura 50. a. En las muestras inyectadas con TPU, no se han detectado defectos (Figura 50. b), pero el sistema de conexión de algunas de ellas ha quedado interrumpido (Figura 51. a). Parece que las pistas se han roto bajo una fuerza de cizalla. Esta fuerza aparecería debido a la presión de inyección y si el adhesivo que une las láminas no resiste lo suficiente, estas se podrían desplazar un respecto la otra, generando distorsiones en el circuito que queda en medio. Paralelamente, en zonas en las que se encuentra el adhesivo de doble cara, han aparecido burbujas (Figura 51. a) que podrían ser resultado de alguna reacción promovida por la temperatura.



1. Burbujas transparentes en zonas donde hay adhesivo de doble cara.
2. Desplazamiento de las líneas del circuito.

a



1. Grosor excesivo de la lámina del soporte.
2. Burbujas en la zona del adhesivo de doble cara.
3. Desplazamiento de las líneas del circuito.
4. Desplazamiento de la lámina de PET barrera.

b



1. Separación de la muestra de la lámina que lo contiene.

c

**Figura 51:** Resultado obtenidos de las muestras preparadas con la *Estrategia 1*. a) Fotografía de una muestra ejemplo inyectada con TPU. b) y c) Fotografía de dos muestras ejemplo inyectadas con PC.

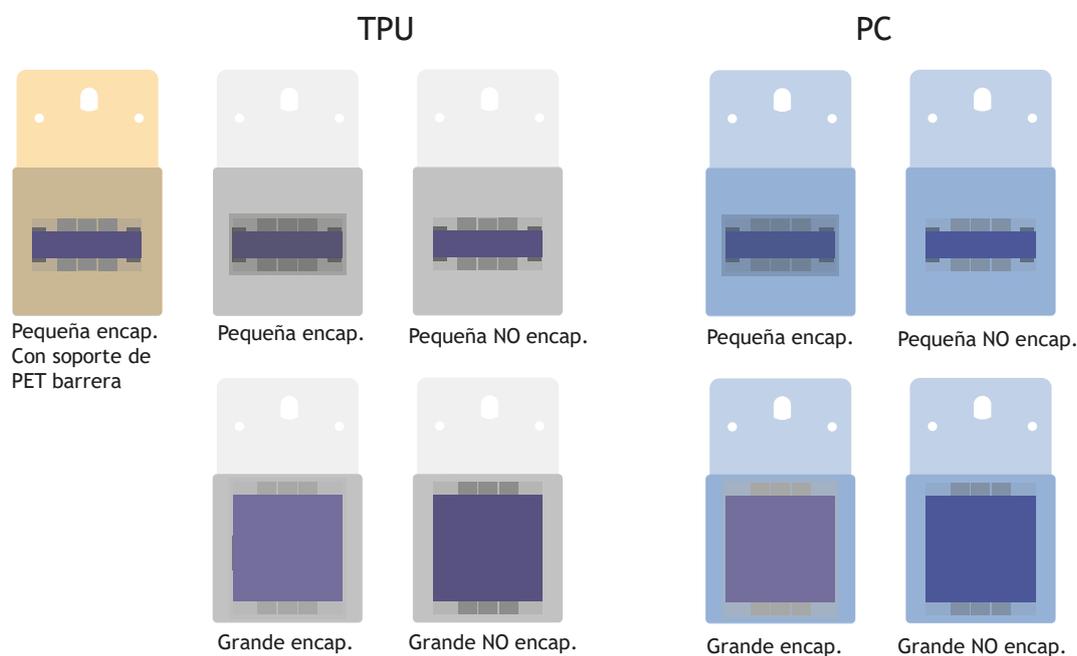
En las muestras inyectadas con PC, los defectos anteriores han aparecido con mayor gravedad, debido al aumento de la temperatura y presión de inyección, necesarias para este material. También han aparecido nuevos defectos, como rebabas, producidas por el cierre incorrecto del molde, causado por el excesivo grosor del soporte físico de PC. Desprendimiento del material barrera, perjudicando en ocasiones la integridad de la muestra (Figura 51. b). Incluso, en algunas muestras, se ha desenganchado la zona central del OPV; esto se podría deber a las tensiones internas producidas por la diferencia entre la contracción del material inyectado y la lámina plástica (Figura 51. c).

#### Resultados obtenidos con la Estrategia 2:

Con el fin de evitar que se produzcan los defectos que han aparecido en la *Estrategia 1*, se han realizado cambios en la preparación de las muestras, estos cambios se explican en el apartado 3.6.2. Los principales son:

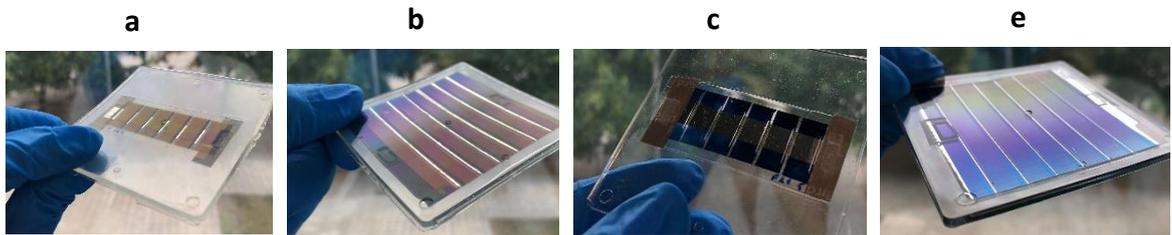
- Rediseño de los conectores, más sencillos y robustos para evitar fallos.
- Eliminación de la resina, para comprobar si las burbujas observadas provenían de esta.
- Cambio del adhesivo conductor de doble cara por LAIRD™.
- Disminución de la solapa de PC, eliminando una de las dos láminas de PC que la componían.

En este caso, aparte de dos materiales de inyección distintos se han probado distintas configuraciones y tamaños de muestras (Figura 52).



**Figura 52:** Distintas configuraciones inyectadas durante la inyección de la Estrategia 2.

Las muestras que no contenían film barrera (las no encapsuladas) no han mostrado ningún defecto físico producido por el proceso de inyección, ni al ser inyectadas con TPU ni al ser inyectadas con PC. (Figura 53)



**Figura 53:** Muestras inyectadas sin film barrera. a y b) inyectadas con TPU. c y e) inyectadas con PC.

Por lo contrario, en las piezas encapsuladas, sí se han observado defectos causados por la inyección. En primer lugar, se ha comprobado que el PET barrera seleccionado no tiene buena adhesión con el TPU inyectado (Figura 54), esto podría ser causado por la capa de óxidos que tiene este material en su superficie. También se han observado en algunas muestras inyectadas con TPU burbujas blancas, posiblemente producidas por presencia de humedad en el material (Figura 54). En las muestras pequeñas inyectadas con PC, el film barrera se ha desprendido (Figura 54) al igual que en las muestras grandes inyectadas con el mismo material y las muestras grandes inyectadas con TPU (Figura 55). Este fenómeno se ha repetido en todas las muestras de estas características, pudiendo ser causado, porque el adhesivo seleccionado para enganchar el PET barrera a la muestra no ha resistido bien el proceso. Ya sea por la mala adhesión del film barrera o por la resistencia limitada que tiene el adhesivo a la temperatura. En algunas muestras grandes inyectadas con PC, han aparecido líneas de flujo (Figura 55), posiblemente producidas por la baja velocidad a la que se ha inyectado el PC para evitar daños en las muestras.



**TPE + Film barrera**

Delaminación del PET barrera de la pieza inyectada.



**TPU + PET**

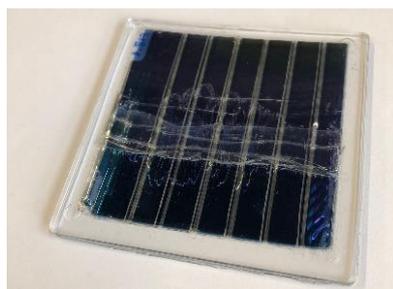
Aparición de burbujas blancas.



**PC + PC**

Arrastre del film barrera.

**Figura 54:** Resultado de la inyección de muestras pequeñas con encapsulante con TPU y con PC.

**PET + TPU**

Arrastre del film barrera.

**PC + PC**

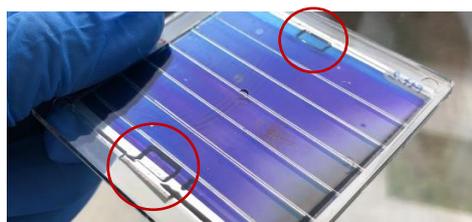
Arrastre del film barrera.

**PC + PC**

Aparición de líneas de flujo.

**Figura 55:** Resultado de la inyección de muestras grandes con encapsulante con TPU y con PC.

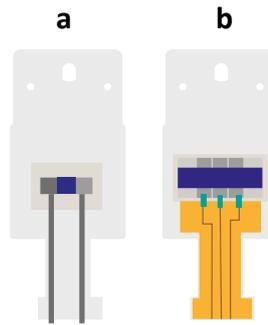
En esta tanda de muestras los conectores han sobrevivido, ya que eran más simples que los anteriores. Sin embargo, las muestras presentaban una alta deformación en la zona de contacto, que podría limitar su funcionalidad. Esta deformación ha sido causada por el cambio de relieve del film soporte, producido por el agujero que conforma el conector. Al inyectar la pieza, la alta presión ha empujado la superficie de la muestra contra el agujero, deformando la zona (Figura 56).



**Figura 56:** Estampación de las muestras en la zona de los conectores.

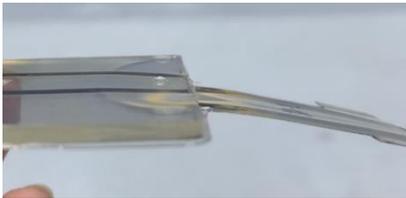
### *Resultados obtenidos con la Estrategia 3:*

En la última tanda de muestras inyectadas se ha seguido la *Estrategia 3*, para diseñar su soporte físico y sistema de encapsulación explicado en el punto 3.6.2. En este punto se ha cambiado el PET barrera, para ver si el nuevo presenta mejor adherencia al TPU. Se ha cambiado el adhesivo, por dos resinas foto curables, una específica para el PET y otra para el PC, que no presentan sensibilidad a la temperatura. Y, por otro lado, se han diseñado dos estrategias distintas para los conectores (Figura 57). Este sistema de conexión se parece más al de la primera tanda, para evitar el efecto de estampación observado en la *Estrategia 2*, pero están constituidos por materiales más resistentes y no están enganchados entre dos films, para evitar los problemas de la *Estrategia 1*.



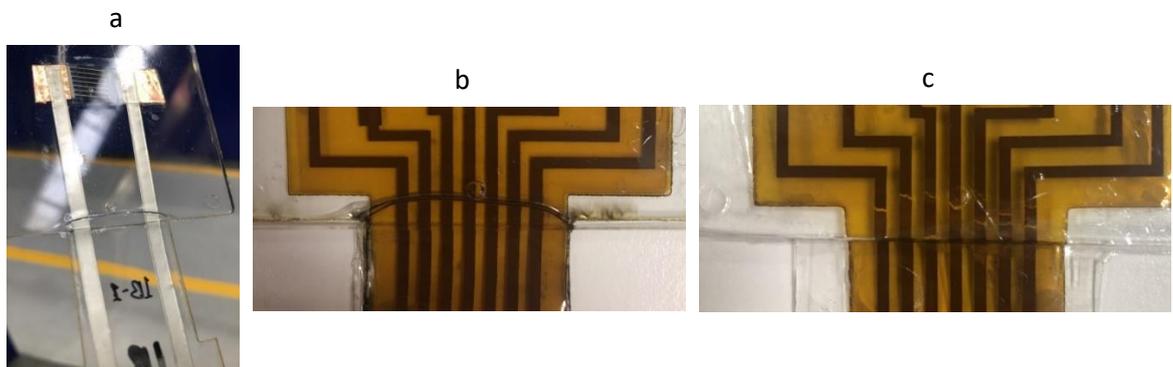
**Figura 57:** Distintos diseños para los conectores de las muestras inyectadas en la Estrategia 3.

En ninguna de las muestras inyectadas con TPU se ha detectado ningún defecto de inyección grave. Tan solo han mostrado una pequeña depresión en la parte baja de la muestra, posiblemente producido por falta de volumen del material inyectado o por una presión de mantenimiento insuficiente (Figura 58). En este caso el PET barrera tampoco ha presentado una buena adhesión al TPU, posiblemente producida por lo mismo que pasaba con el PET barrera anterior.



**Figura 58:** Falta de llenado de las piezas inyectadas con TPU.

En las muestras inyectadas con PC, se han detectado más defectos. Los conectores de las muestras se han doblado en el final de la muestra (Figura 59 a. b). Esto ha sido causado posiblemente porque la cola que sobresale de la cavidad del molde ha sido sujeta con demasiada fuerza por la parte retráctil del molde que debería absorber el grosor del conector. Al fijar esta zona, el film no ha podido desplazarse hacia abajo para absorber la presión del material al entrar al molde y este se ha doblado por la parte final de la pieza. En el caso de algunas muestras con conectores de kapton-cobre, esta deformación ha llegado a romper las pistas (Figura 59. c).



**Figura 59:** Efectos en los conectores de la inyección de PC. a) conectores para las muestras pequeñas. b) conectores para las muestras de ITO o AgNWs.



**Figura 60:** Defectos de inyección localizados en las piezas inyectadas con PC.

En algunas muestras inyectadas con PC también se ha observado el desplazamiento de la muestra (Figura 60. a.), la aparición de burbujas (Figura 60. b.) o incluso el movimiento de toda la muestra hacia delante (Figura 60. c.). Estos fenómenos se han podido producir, porque en general se ha observado que la resina utilizada en las láminas de PC, no tenía una buena compatibilidad con el material. Por otro lado, el desprendimiento del film barrera, mayormente observado en las muestras de PC, podría deberse a la mala adhesión del film barrera con la resina de PET, también causado por la capa de óxidos típica de estos materiales.

Para seguir mejorando los aspectos físicos de las muestras inyectadas, se deberían seguir mejorando algunos aspectos de la preparación de las muestras:

- Rediseñar los conectores, buscar nuevas estrategias para acceder a los electrodos de las muestras. No solo para poder medirlas, si no pensando en la inyección de módulos, buscar estrategias que permitan conectar en serie, diversos módulos inyectados.
- Buscar una resina transparente y sin dependencia a la temperatura, para enganchar las láminas que PC que sujetan las muestras.
- Probar nuevas estrategias para la encapsulación de las muestras. Ya sea buscando adhesivos compatibles con la capa de óxidos del film barrera o nuevos materiales barrera que permitan alargar la vida útil de los OPV sin interferir en el proceso de inyección.

### 6.3.2. Efectos de la inyección en la funcionalidad de las muestras

Para hacer un análisis previo de cómo le puede afectar el proceso de inyección a las muestras OPV, se han fabricado muestras con solo el electrodo inferior depositado y se han inyectado. Se ha medido su resistividad antes y después de la inyección y también tras preparar las muestras para la inyección, que

es un paso intermedio. Se ha probado con muestras de BE, de ITO, AgNWs, PEDOT:PSS y Flextrode, inyectadas con TPU y PC y se han preparado siguiendo el proceso *Estrategia 3* del apartado 3.6.2.

**Tabla 20:** Evolución de la resistencia de los BE después de ser preparados para la inyección e inyectados con TPU.

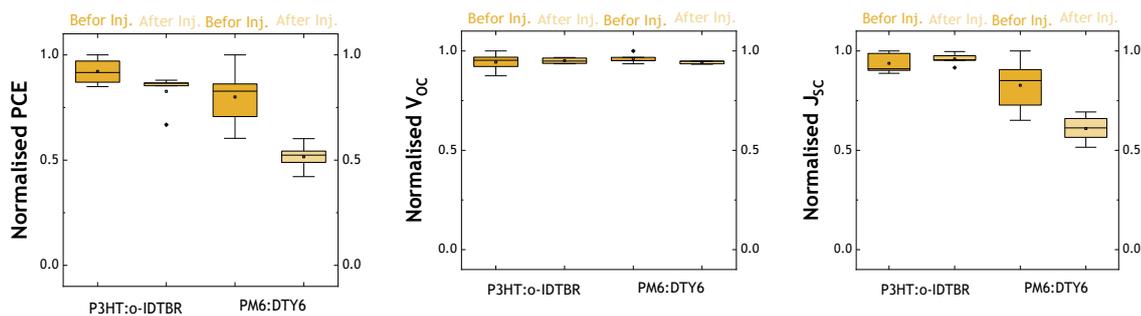
Muestra	Dirección	R. Inicial (ohm)	R.+ LAIRD (ohm)	R. Inj (ohm)
ITO	V	132.80	138.89	153.37
AgNWs	V	17.29	-	-
PEDOT:PSS	V	378.78	1.79E3	5.18E3
Flextrode	V	2.09	2.72	3.41

**Tabla 20:** Evolución de la resistencia de los BE después de ser preparados para la inyección e inyectados con PC.

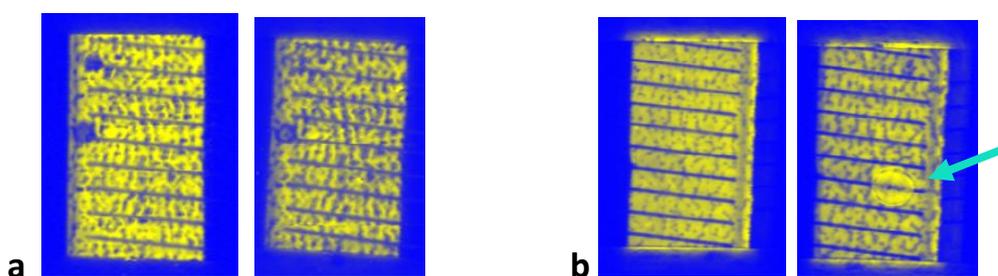
Muestra	Dirección	R. Inicial (ohm)	R.+ LAIRD (ohm)	R. Inj (ohm)
ITO	V	125.16	121.95	1.94E4
AgNWs	V	15.86	1.79E3	128.21
PEDOT:PSS	V	300.30	1.05E3	2.65E4
Flextrode	V	2.96	2.86	4.10

Se puede observar que, para todos los BE, aumenta la resistividad con la preparación de las muestras y con su inyección. Las muestras que mejor resisten son las de ITO y Flextrode inyectadas con TPU. En el caso de los AgNWs y el PEDOT:PSS se puede ver que al incorporar los conectores mediante LAIRD™ se pierde el contacto o bien la resistividad aumenta mucho, por lo que ya no se puede deducir como les afecta la inyección. Excepto en el caso de los AgNWs inyectados con PC, cuya funcionalidad vuelve tras la inyección. Este fenómeno, podría estar causado por el efecto de la presión en la capacidad de contacto del LAIRD con la capa de material. En el caso del ITO inyectado con PC, se observa una pérdida en la capacidad de conducir del material, esto podría ser causado por la rotura de la capa cerámica al ser sometida a altas presiones durante la inyección.

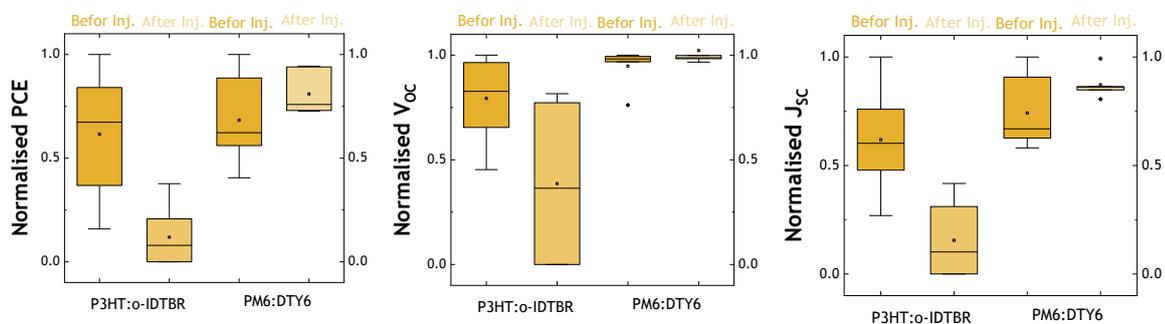
Una vez identificadas estas limitaciones, se ha fabricado una tanda de muestras para inyectar, preparadas con la *Estrategia 3* del apartado 3.6.2. Las muestras son las analizadas en el apartado 7.1.3. las de *Flextrode* y ITO como BE, ya que son los dos materiales que mejor resistencia a la inyección han mostrado. Su *stack* se recoge en la Tabla 8 y en la Tabla 9 y los parámetros de inyección utilizados, en el Anexo A, en la Tabla A.7.



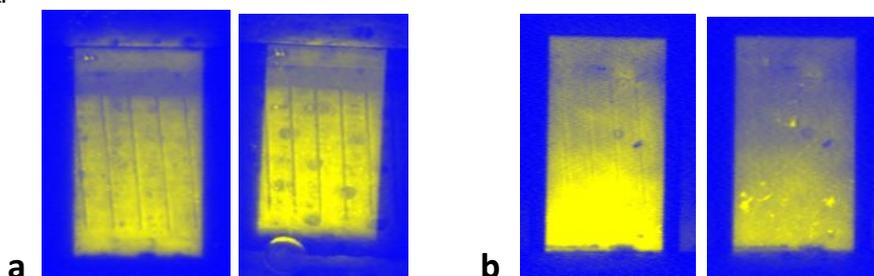
**Figura 61:** Muestras con BE de *Flexrode* inyectadas con TPU. Resultados antes y después de inyección, para los dos tipos de PAL.



**Figura 62:** Imágenes de LBIC tomadas a una misma muestra antes y después de la inyección con TPU. a) Muestra de *Flexrode* + P3HT:o-IDTBR b) Muestra de *Flexrode* + PM6:DTY6.



**Figura 63:** Muestras con BE de ITO inyectadas con TPU. Resultados antes y después de inyección, para los dos tipos de PAL.



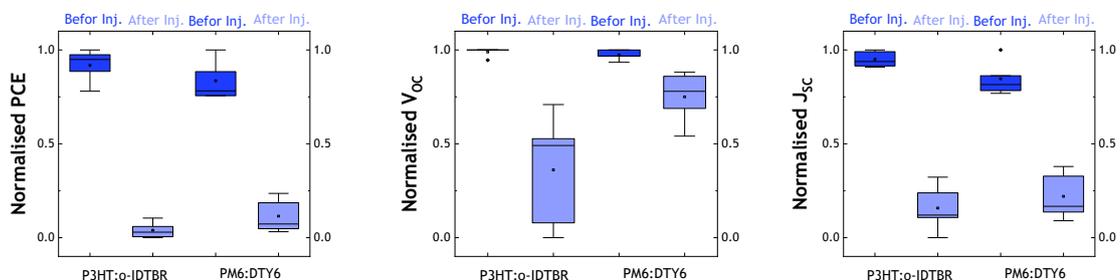
**Figura 64:** Imágenes de LBIC tomadas a una misma muestra antes y después de la inyección con TPU. a) Muestra de ITO + P3HT:o-IDTBR b) Muestra de ITO+ PM6:DTY6.

La eficiencia de las muestras inyectadas con TPU disminuye moderadamente en todos los casos, pero los dispositivos siguen presentando PCE considerables. En el caso de las muestras con *Flextrode* las muestras inyectadas que contienen la PAL PM6:DTY6 presentan menor eficiencia (Figura 61), pero en el caso las muestras de ITO, el efecto es el contrario (aunque las muestras de P3HT:o-IDTBR ya no presentaban un buen rendimiento inicial) (Figura 62). Al analizar cómo afecta el proceso de inyección de TPU a los parámetros  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  de las muestras, se puede ver que el  $V_{oc}$  no queda afectado, pero se observa un descenso en la  $J_{sc}$  de casi todas las muestras. La disminución de la fotocorriente se podría deber a un inicio en la degradación de la PAL debido a la alta temperatura a la que se ve sometida durante la inyección. Para investigar en detalle estos cambios en la distribución de la fotocorriente generada, se han realizado medidas de análisis por imagen LBIC.

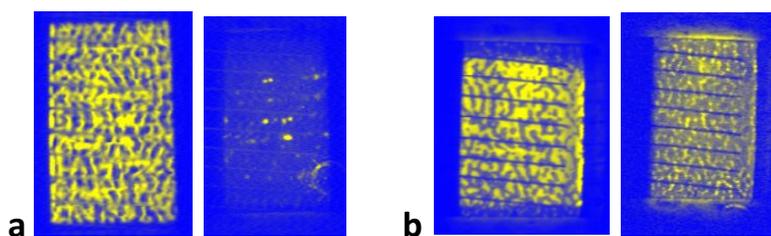
En las imágenes de LBIC se puede ver en todas las muestras un descenso en la cantidad de fotocorriente (menor brillo en las muestras), pero en la mayoría de ellas se ve un descenso homogéneo, es decir, que la afectación se produce en toda la muestra por igual. La distribución poco homogénea de fotocorriente en las muestras de *Flextrode* puede estar causada por la mayor rugosidad del sustrato ya que no vuelve a aparecer en ninguna muestra de ITO.

La alta dispersión en los resultados de las muestras de ITO ha sido causada porque algunas muestras han dejado de funcionar tras la inyección. No se ha podido determinar si ha sido a causa de la degradación de los materiales o por defectos estructurales.

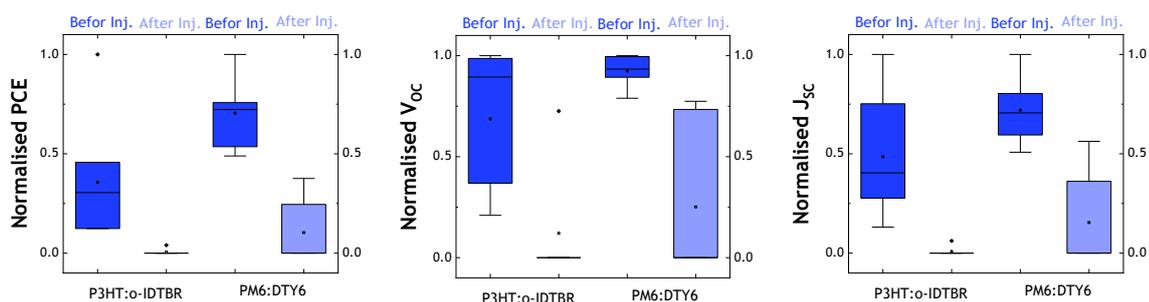
En la Figura 44. b. se ve que uno de los *fingers*, después de la inyección, presenta un halo en un punto, fenómeno causado por la generación de una quemadura durante la medición de la muestra. Al hacer pasar la corriente por un punto con una gran resistividad, se produce un gran aumento de temperatura en la zona, que puede acabar generando una quemadura y cortocircuito local. Este artefacto es posiblemente producido por un defecto en la impresión del *finger*. Este efecto también se observa en la Figura 44. b. ya que después de ser inyectada, la muestra presenta puntos muy brillantes, que son indicadores del paso de mucha corriente, que podrían acabar generando cortocircuitos.



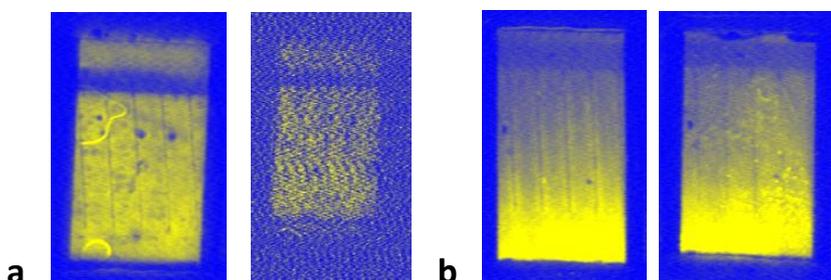
**Figura 65:** Muestras con BE de Flextrode inyectadas con PC. Resultados antes y después de inyección, para los dos tipos de PAL.



**Figura 66:** Imágenes de LBIC tomadas a una misma muestra antes y después de la inyección con PC. a) Muestra de Flextrode + P3HT:o-IDTBR b) Muestra de Flextrode + PM6:DTY6.



**Figura 67:** Muestras con BE de ITO inyectadas con PC. Resultados antes y después de inyección, para los dos tipos de PAL.



**Figura 68:** Imágenes de LBIC tomadas a una misma muestra antes y después de la inyección con PC. a) Muestra de ITO + P3HT:o-IDTBR b) Muestra de ITO + PM6:DTY6.

Las muestras inyectadas con PC presentan un descenso en la  $J_{sc}$  muy significativo comparado con el observado en las muestras de TPC, acompañado también de un descenso en su  $V_{oc}$ . Todo ello contribuye a un gran descenso en su eficiencia, llegándose a perder la funcionalidad de algunas muestras, tanto para muestras de Flextrode (Figura 65) como en muestras de ITO (Figura 68). Esto podría ser un claro efecto de la degradación de la PAL al verse sometida a las altas temperaturas y presiones durante la inyección del PC. Las imágenes de LBIC confirman el claro descenso en la fotocorriente después de la inyección. Aun así, se puede ver que en el caso de las muestras con PM6:DTY6, aún quedan zonas con funcionalidad (Figura 66. b) y (Figura 68. b). Estos resultados sugieren que el sistema PM6:DTY6 es más resistente a las temperaturas elevadas del proceso de inyección.

## Conclusiones

Como el proyecto se ha estructurado en experimentos independientes, las conclusiones que se han extraído se han sacado por apartados.

### *Comparación de materiales donantes para la PAL y valoración de la utilización de sistemas ternarios:*

La utilización de PTQ10 aporta mayores  $V_{oc}$ , pero debido a su menor absorción respecto al PM6, aporta menor  $J_{sc}$ . La incorporación de IDIC en las PAL con PTQ10 contribuye a aumentar la absorbancia de la capa activa (dades) y con ello su  $J_{sc}$ , pero no se acerca a los resultados con PM6.

La incorporación de IDIC en capas con PM6, no afecta ni a su  $V_{oc}$  ni a su  $J_{sc}$ , pero ayuda a aumentar el FF, pasando de 62.4% a 67%, que acaba contribuyendo al aumento de la eficiencia de un 10.3 % a un 10.8 %.

En configuraciones semitransparentes se ha observado que al utilizar PEDOT:PSS como HTL, su mayor conductividad frente al MoOx ayudaría a la extracción de carga, lo que se traduce en una mayor  $J_{sc}$ . Por otro lado, se han observado un  $V_{oc}$  y FF menores, supuestamente derivados de una menor compatibilidad de los materiales utilizados.

### *Optimización del grosor de la PAL en sistemas semitransparentes:*

Se ha establecido un protocolo a seguir para determinar los grosores de PAL en los que se obtendrán mayores eficiencias para una configuración concreta de OPV. En el caso del *stack*: *Glass/ITO/ZnO/PTQ10:Y6/HC-PEDOT:PSS/AgNWs*, se ha establecido un rango de grosores de entre 225 nm y 350 nm en el que se obtienen mayores eficiencias. Grosores de PAL demasiado altos promueven un aumento de  $R_s$ , presumiblemente generado por la recombinación de las cargas libres en su camino a los electrodos. Y en grosores insuficientes, no se genera suficiente absorción de fotones.

### *Efecto del área de los dispositivos en su eficiencia:*

La mayor presencia de heterogeneidades en los dispositivo al aumentar su área (de 4 mm<sup>2</sup> a 50 mm<sup>2</sup>, en sustratos de vidrio), hace que, aunque la corriente que genera sea mayor (de 0.48 mA a 1.27 mA de media), su eficiencia decaiga notablemente (de 3.67 % a 0.23 % de media).

### *Efectos en el funcionamiento de los dispositivos según el sustrato:*

El aumento de la rugosidad del sustrato afecta a su eficiencia, ya que aumenta la posibilidad de que se generen defectos en el *stack*. La resistividad de los electrodos afecta directamente a la fotocorriente que se puede obtener. Estos dos factores, sumados al aumento de área, hacen que los dispositivos OPV fabricados con sustrato PET-ITO sean menos eficientes que los fabricados con vidrio-ITO.

### *Efecto del material del BE en el funcionamiento de los dispositivos:*

En sustratos de vidrio, la eficiencia decae notablemente al sustituir el ITO por AgNWs. En sustratos de PET, el descenso no es tan grande, pero es significativo, debido a la mayor resistividad del PET-ITO. El PEDOT:PSS no resiste a la impresión del resto del *stack*. La capa constituida de AgNWs:ZnO es el mejor sustituto al ITO, pero presenta precipitados de ZnO que generan rugosidad en la capa y podrían producir inestabilidad.

El único sustrato impreso que ha logrado superar la eficiencia del ITO, es el *Flextrode*, debido a la menor resistividad que presenta la capa. Como electrodo superior impreso, la combinación que mejor ha funcionado es una capa de PEDOT:PSS combinada con *Fingers* de Ag. La utilización de AgNWs como soporte a los *Fingers* de Ag no aporta a la funcionalidad de los dispositivos.

### *Efecto de la composición de la PAL en módulos OPV opacos:*

Gracias a su mayor absorbancia, la mezcla fotovoltaica PM6:DTY6, presenta mayores eficiencias que la constituida por PTQ10:DTY6. En el caso de su utilización en módulos OPV, al utilizar IDIC en la PAL PM6:DTY6, el aumento en el FF que promueve este componente compensa el descenso en la  $J_{sc}$  generado por el descenso en la absorbancia del material ternario.

### *Efecto de las interconexiones en módulos OPV semitransparentes:*

La presencia de PEDOT:PSS en las interconexiones en serie de las celdas que conforman el módulo ayuda a su funcionalidad, ya que contribuye en la conductividad de los electrodos. Las interconexiones en los módulos fabricados quedan validadas por la suma de los  $V_{oc}$  al añadir las celdas de una en una en la medición. El descenso en la  $J_{sc}$  total respecto a la de una celda, quedaría justificado por la poca homogeneidad a la hora de definir las áreas, el funcionamiento dispar de cada celda individual y la pérdida de conductividad a medida que se alejan los conectores de los electrodos colindantes a cada celda.

### *Efecto del tipo de sustrato en la funcionalidad de los módulos OPV y medidas para aumentar la PCE:*

Al pasar de sustrato rígido a flexible se produce una pérdida en la eficiencia del módulo, que pasa del 4.86 % en sustratos de vidrio al 2.7 % en sustratos de PET. El aumento del grosor de la PAL en módulos opacos flexibles conlleva un aumento en su eficiencia, promovido principalmente por el aumento en el fotocorriente. Al aumentar la concentración de la tinta de la PAL, se obtienen mayores eficiencias en estos módulos a velocidades de impresión bajas (10 mm/s).

### *Efecto de las interconexiones en módulos OPV evaporados:*

La presencia en las interconexiones de la capa de MoOx como HTL utilizada en módulos evaporados, genera un aumento en la  $R_s$  del módulo, ya que esta no es conductora. Si no se extrae el módulo de la evaporadora entre la deposición de la HTL y el TE para generar el P2 la intercara entre capas es mejor y el  $V_{oc}$  y la eficiencia del módulo aumentan. Se debe llegar a un acuerdo entre el aumento de la  $R_s$  y el aumento de la eficiencia, para determinar el orden de estructuración de este tipo de módulos.

#### *Comparación entre módulos evaporados e impresos:*

Al pasar de módulos evaporados a impresos, se produce descenso de todos sus parámetros. El descenso en su  $V_{oc}$  se podría atribuir a la mala compatibilidad entre materiales. El descenso en su  $J_{sc}$ , se atribuye a un grosor insuficiente de la PAL, consecuencia de la falta del efecto especular que genera la capa de Ag evaporada. Estos efectos, sumados a las posibles heterogeneidades producidas debido a las técnicas de impresión, producen un claro descenso en la PEC de los módulos.

#### *Escalado de módulos OPV:*

Al aumentar el área de las celdas que componen el módulo, éste es capaz de generar más corriente ( $I_{sc}$  de 8.8 mA en áreas de 2.6 mm<sup>2</sup> a 29.52 mA en áreas de 17.3 mm<sup>2</sup>), pero de forma menos eficiente (se pasa del 4.7 % en área pequeña a 1.3 % en área grande), por lo que la  $J_{sc}$  disminuye. En los módulos en los que se ha añadido IDIC en la mezcla de la PAL, se ha conseguido una mayor rectificación de la curva y con ello un aumento considerable de su eficiencia (se ha pasado de un 1.3 % en módulos de área grande a un 3.3 %).

#### *Recomendaciones para la mejora en los módulos OPV*

Por lo que se refiere al escalado del área, se ha visto que al imprimir superficies grandes con Dr. Blade, se acaba generando un gradiente evidente en el grosor de la capa. La mejor opción para mejorar la homogeneidad es utilizar la técnica de impresión Slot-Die, pero es necesario seguir estudiando su funcionamiento para poder establecer sistemas para el control del grosor de capa y para establecer los límites operativos del sistema.

Por lo que se refiere a la estructuración de los módulos, se han probado distintas técnicas, pero se ha concluido que lo más recomendable es la utilización del láser pulsado para ganar control y precisión en el proceso.

#### *Efectos estructurales en los distintos elementos que conforman los OPV:*

La presión y temperatura a la que se ven sometidos los OPV afecta de forma distinta a los elementos que los conforman. Gracias a este estudio se han podido definir algunas características que deben cumplir estos componentes:

- Utilización de materiales compatibles con los materiales inyectados.
- Utilización de adhesivos altamente compatibles con los materiales con los que están en contacto y con resistencia térmica.
- Generar conectores lo mínimamente invasivos, que se mantengan dentro de la cavidad del molde y sean resistentes y simples.

*Efecto de la inyección en la funcionalidad de las muestras:*

El LAIRD™ genera mal contacto con el PEDOT:PSS y los AgNWs. El ITO y el *Flextrode* resisten a la inyección, pero su resistividad aumenta.

Al inyectar muestras, se observa siempre un descenso en la  $J_{sc}$  obtenida. El descenso es moderado en las muestras inyectadas con TPU y severo en las muestras inyectadas con PC. Este efecto se puede ver con claridad en las imágenes de LBIC, donde se muestra que el descenso ocurre de forma homogénea en todo el dispositivo, pudiéndose atribuir a la degradación de la capa activa producida por las temperaturas de inyección. Los OPV basados en PM6:DTY6 muestran tendencia a ser más resistentes a la temperatura, ya que su eficiencia no se ve tan afectada tras la inyección con PC.

## Presupuestos

Para establecer el presupuesto invertido en el proyecto se han separado los costes en tres secciones, capital humano (Tabla 22), coste por la utilización de equipos (Tabla 23) y coste de materiales (Tabla 24), para posteriormente generar un presupuesto total (Tabla 25). Dentro de la sección de capital humano, se ha hecho una aproximación del tiempo invertido en cada tarea por parte de cada miembro del equipo (Tabla 22).

**Tabla 22:** Presupuesto del proyecto invertido en capital humano.

Capital humano	Tiempo trabajo (h)	Precio (€/h)	Total (€)
Estudiante UPC	740	8	5,920
Soporte profesional: Director del proyecto	150	30	4,500
Soporte profesional: Investigador	70	30	2,100
Soporte profesional: Técnico laboratorio	30	25	750

	Descripción tarea	Tiempo (h) Investigador	Tiempo (h) Estudiante	Tiempo (h) Técnico
1	Investigación previa			
1.1	Estado del arte		30	
1.2	Definición de los experimentos	10	20	
1.3	Preparación para fase experimental	10	10	
2	Fabricación muestras			
2.1	Fabricación dispositivos OPV (Preliminares)	26	40	
2.2	Fabricación de módulos OPV	20	60	
2.3	Fabricación dispositivos OPV (ITO Free + Inyección)	50	100	6
2.4	Preparación para la inyección	40	80	
2.5	Inyección de muestras	24	24	*
3	Análisis de muestras			
3.1	Medición curvas J-V	20	72	
3.2	Perfilómetro	1	5	
3.3	Absorbancias	1	2	
3.4	EQE	2	1	
4	Memoria			
4.1	Presentaciones control		7	
4.2	Preparación presentaciones		57	
4.3	Planteamiento memoria		24	
4.4	Redacción		200	
4.5	Correcciones	16	8	
	<b>TOTAL HORAS</b>	220 h	740 h	30 h

\*Horas incluidas en el precio/hora de los costes asociados en la utilización de equipos.

**Tabla 23:** Presupuesto del proyecto invertido en la utilización de equipos.

Coste utilización equipos	Tiempo (h)	Precio (€/h)	Total (€)
<i>Equipos para fabricación muestras</i>			
Dr. Balde	150	15	2,250
Slot-die	50	25	1,250
Serigrafia	6	10	60
Evaporadora	20	100	2,000
UV Light Curing	1	15	15
Corte laser	5	50	250
<i>Equipos de caracterización</i>			
Simulador solar	70	20	1,400
Font Kentley	100	5	500
Perfilómetro	6	30	180
Espectrómetro	4	25	100
<i>Equipos para inyección muestras</i>			
Moldeo por inyección	24	41	984

**Tabla 24:** Presupuesto del proyecto invertido en materiales.

Coste material	Cantidad (mg)	Precio (€/g)	Total (€)
<i>Material fabricación muestras</i>			
PTQ10	20	2.645	52.9
PM6	200	1.800	360
Y6	14	1.800	25.2
DTY6	240	1.800	432
IDIC	5	2.185	11
	<b>Cantidad (unidad)</b>	<b>Precio (€/uds.)</b>	<b>Total (€)</b>
Sustratos 24 pix.	15	8	120
Sustratos 6 pix.	20	2.8	56
Módulo vidrio	7	8	56
Avantama N-10	1	400	400
Avantama N-10-Flex	1	400	400
MoOx	1	100	100
Ag pellet	1	100	100
	<b>Cantidad (m)</b>	<b>Precio (€/m)</b>	<b>Total (€)</b>
PET-ITO	1	36	36
Flextrode	0.3	30	9
<i>Materiales preparación inyección</i>			
	<b>Cantidad (unidad)</b>	<b>Precio (€/uds.)</b>	<b>Total (€)</b>
Laminas PET	25	1	25
Laminas PC	25	1.4	35
Adhesivo 3M	0.15	50	7.5
Resina LOCTITE AA 3525	1	63	63
<i>Materiales inyección</i>			
	<b>Cantidad (Kg)</b>	<b>Precio (€/Kg)</b>	<b>Total (€)</b>
TPU NAT 055	6	9.95	59.7
PC Makrolon 2207	8	4.65	37.2

**Tabla 25:** Presupuesto total del proyecto.

	Total (€)
Capital humano	13,270
Coste utilización equipos	8,989
Coste material	2,385.5
<b>Total</b>	<b>24,645</b>

No se ha incluido en el proyecto los costes de los laboratorios colaboradores con el proyecto, excluyéndose del presupuesto la utilización de equipos y materiales fuera de EURECAT. En la Tabla de materiales, se ha contabilizado la cantidad de material gastado en cada muestra para la capa activa y los sustratos, pero el coste del resto de los materiales se ha contabilizado directamente como el precio de la unidad comprada. Finalmente, en la Tabla 5 se recoge el presupuesto total del proyecto.



## Bibliografía

- [1] J. van Zalk and P. Behrens, “The spatial extent of renewable and non-renewable power generation: A review and meta-analysis of power densities and their application in the U.S.,” *Energy Policy*, vol. 123, pp. 83–91, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.enpol.2018.08.023.
- [2] M. A. Green, “Silicon solar cells: State of the art,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 371, no. 1996. Royal Society, Aug. 13, 2013. doi: 10.1098/rsta.2011.0413.
- [3] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. I. Fujisawa, and M. Hanaya, “Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes,” *Chemical Communications*, vol. 51, no. 88, pp. 15894–15897, Sep. 2015, doi: 10.1039/c5cc06759f.
- [4] B. Chen *et al.*, “Insights into the Development of Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells,” *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no. 4. John Wiley and Sons Inc, Jan. 01, 2022. doi: 10.1002/aenm.202003628.
- [5] A. Urbina, “The balance between efficiency, stability and environmental impacts in perovskite solar cells: a review,” *JPhys Energy*, vol. 2, no. 2. IOP Publishing Ltd, Apr. 01, 2020. doi: 10.1088/2515-7655/ab5ee6.
- [6] “[https://www.esa.int/Enabling\\_Support/Space\\_Engineering\\_Technology/](https://www.esa.int/Enabling_Support/Space_Engineering_Technology/),” Dec. 2022.
- [7] L. Zhan *et al.*, “Over 17% efficiency ternary organic solar cells enabled by two non-fullerene acceptors working in an alloy-like model,” *Energy Environ Sci*, vol. 13, no. 2, pp. 635–645, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9ee03710a.
- [8] “<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>,” Dec. 2022.
- [9] I. Burgués and C. P. Thesis, “Towards Industrial Viability of Organic Solar Cells: ITO-free, Green Solvents and Technological Aspects for Upscalability.”
- [10] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.* 48, pp. 183–185, 1986.
- [11] Shawn R. Scully and Michael D. McGehee, “Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors,” *J Appl Phys*, vol. 100, no. 034907, 2006.
- [12] S. Izawa, K. Nakano, K. Suzuki, K. Hashimoto, and K. Tajima, “Dominant effects of first monolayer energetics at donor/acceptor interfaces on organic photovoltaics,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 19, pp. 3025–3031, May 2015, doi: 10.1002/adma.201500840.
- [13] T. Zhang, D. B. Dement, V. E. Ferry, and R. J. Holmes, “Intrinsic measurements of exciton transport in photovoltaic cells,” *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09062-8.
- [14] E. Pascual, S. José, M. Stella, J. Antonio, and A. Esteve, “On the upscaling of organic solar cells based on non-fullerene acceptors,” 2020.

- [15] J. Nelson, “enables the rational design of device structures and materials for improved organic photovoltaic devices. We review developments in both materials science and device physics for organic photovoltaics,” 2011.
- [16] M. Campoy-Quiles *et al.*, “Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends,” *Nat Mater*, vol. 7, no. 2, pp. 158–164, 2008, doi: 10.1038/nmat2102.
- [17] J. Yuan *et al.*, “Engineering the morphology: Via processing additives in multiple all-polymer solar cells for improved performance,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 22, pp. 10421–10432, 2018, doi: 10.1039/c8ta03343a.
- [18] T. H. Lai, S. W. Tsang, J. R. Manders, S. Chen, and F. So, “Properties of interlayer for organic photovoltaics,” *Materials Today*, vol. 16, no. 11. Elsevier B.V., pp. 424–432, 2013. doi: 10.1016/j.mattod.2013.10.001.
- [19] L. J. van Ij. and M. J. A. de V. M. P. de Jong, “Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, no. 2255, 2000.
- [20] E. Pascual-San-José *et al.*, “Towards photovoltaic windows: Scalable fabrication of semitransparent modules based on non-fullerene acceptors via laser-patterning,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 8, no. 19, pp. 9882–9895, May 2020, doi: 10.1039/d0ta02994g.
- [21] G. Wang, M. A. Adil, J. Zhang, and Z. Wei, “Large-Area Organic Solar Cells: Material Requirements, Modular Designs, and Printing Methods,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 45. Wiley-VCH Verlag, Nov. 01, 2019. doi: 10.1002/adma.201805089.
- [22] J. Kettle *et al.*, “Printable luminescent down shifter for enhancing efficiency and stability of organic photovoltaics,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 481–487, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.09.037.
- [23] A. Distler, C. J. Brabec, and H. J. Egelhaaf, “Organic photovoltaic modules with new world record efficiencies,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 29, no. 1, pp. 24–31, Jan. 2021, doi: 10.1002/pip.3336.
- [24] G. J. Zhao, Y. J. He, and Y. Li, “6.5% efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and indene-C60 bisadduct by device optimization,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 39, pp. 4355–4358, Oct. 2010, doi: 10.1002/adma.201001339.
- [25] M. Hösel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “Fast Inline Roll-to-Roll Printing for Indium-Tin-Oxide-Free Polymer Solar Cells Using Automatic Registration,” *Energy Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 102–107, Jan. 2013, doi: 10.1002/ente.201200029.
- [26] S. Zhang, L. Ye, W. Zhao, D. Liu, H. Yao, and J. Hou, “Side chain selection for designing highly efficient photovoltaic polymers with 2D-conjugated structure,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 14, pp. 4653–4659, Jul. 2014, doi: 10.1021/ma500829r.

- [27] J. Hou, O. Inganäs, R. H. Friend, and F. Gao, "Organic solar cells based on non-fullerene acceptors," *Nature Materials*, vol. 17, no. 2. Nature Publishing Group, pp. 119–128, Jan. 23, 2018. doi: 10.1038/NMAT5063.
- [28] Y. Firdaus *et al.*, "Key Parameters Requirements for Non-Fullerene-Based Organic Solar Cells with Power Conversion Efficiency >20%," *Advanced Science*, vol. 6, no. 9, May 2019, doi: 10.1002/adv.201802028.
- [29] Y. Cui *et al.*, "Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages," *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10351-5.
- [30] Y. Xu *et al.*, "Ambient Processable and Stable All-Polymer Organic Solar Cells," *Adv Funct Mater*, vol. 29, no. 8, Feb. 2019, doi: 10.1002/adfm.201806747.
- [31] L. Zhu *et al.*, "Aggregation-Induced Multilength Scaled Morphology Enabling 11.76% Efficiency in All-Polymer Solar Cells Using Printing Fabrication," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 41, Oct. 2019, doi: 10.1002/adma.201902899.
- [32] S. Park *et al.*, "Important role of alloyed polymer acceptor for high efficiency and stable large-area organic photovoltaics," *Nano Energy*, vol. 98, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107187.
- [33] R. Zhou *et al.*, "All-small-molecule organic solar cells with over 14% efficiency by optimizing hierarchical morphologies," *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13292-1.
- [34] S. Dong, T. Jia, K. Zhang, J. Jing, and F. Huang, "Single-Component Non-halogen Solvent-Processed High-Performance Organic Solar Cell Module with Efficiency over 14%," *Joule*, vol. 4, no. 9, pp. 2004–2016, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.07.028.
- [35] M. Jahandar *et al.*, "Highly efficient flexible organic photovoltaic modules for sustainable energy harvesting under low-light condition via suppressing voltage-drop by metal-mediated cross-linkable polymer interfacial layer," *Chemical Engineering Journal*, vol. 448, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137555.
- [36] "https://www.epishine.com/," Dec. 2022.
- [37] "https://www.infinitypv.com/slot-die-heads."
- [38] "https://sunew.com.br/," Dec. 2022.
- [39] "https://www.heliatek.com/de/," Dec. 2022.
- [40] "https://www.asca.com/projects/an-iot-kit-to-collect-indoor-air-information/," Nov. 2022.
- [41] M. D. Chatzidisideris, P. K. Ohms, N. Espinosa, F. C. Krebs, and A. Laurent, "Economic and environmental performances of organic photovoltaics with battery storage for residential self-consumption," *Appl Energy*, vol. 256, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113977.
- [42] "https://www.heliatek.com/en/references/," Nov. 2022.

- [43] C. J. M. Emmott *et al.*, "Organic photovoltaic greenhouses: A unique application for semi-transparent PV?," *Energy Environ Sci*, vol. 8, no. 4, pp. 1317–1328, Apr. 2015, doi: 10.1039/c4ee03132f.
- [44] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4. Elsevier, pp. 394–412, 2009. doi: 10.1016/j.solmat.2008.10.004.
- [45] W. Zhao *et al.*, "Environmentally Friendly Solvent-Processed Organic Solar Cells that are Highly Efficient and Adaptable for the Blade-Coating Method," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 4, Jan. 2018, doi: 10.1002/adma.201704837.
- [46] L. Sun, K. Fukuda, and T. Someya, "Recent progress in solution-processed flexible organic photovoltaics," *npj Flexible Electronics*, vol. 6, no. 1. Nature Research, Dec. 01, 2022. doi: 10.1038/s41528-022-00222-3.
- [47] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, "Studies of spin-coated polymer films," *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C*, vol. 101. pp. 174–201, 2005. doi: 10.1039/b408857n.
- [48] G. Ji *et al.*, "12.88% efficiency in doctor-blade coated organic solar cells through optimizing the surface morphology of a ZnO cathode buffer layer," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 1, pp. 212–220, 2019, doi: 10.1039/c8ta08873j.
- [49] P. G. V. Sampaio *et al.*, "Overview of printing and coating techniques in the production of organic photovoltaic cells," *International Journal of Energy Research*, vol. 44, no. 13. John Wiley and Sons Ltd, pp. 9912–9931, Oct. 25, 2020. doi: 10.1002/er.5664.
- [50] X. Ding, J. Liu, and T. A. L. Harris, "A review of the operating limits in slot die coating processes," *AIChE Journal*, vol. 62, no. 7. John Wiley and Sons Inc., pp. 2508–2524, Jul. 01, 2016. doi: 10.1002/aic.15268.
- [51] S. I. Na *et al.*, "High Performance Roll-to-Roll Produced Fullerene-Free Organic Photovoltaic Devices via Temperature-Controlled Slot Die Coating," *Adv Funct Mater*, vol. 29, no. 6, Feb. 2019, doi: 10.1002/adfm.201805825.
- [52] M. Beltrão, F. M. Duarte, J. C. Viana, and V. Paulo, "A review on in-mold electronics technology," *Polymer Engineering and Science*, vol. 62, no. 4. John Wiley and Sons Inc, pp. 967–990, Apr. 01, 2022. doi: 10.1002/pen.25918.
- [53] H. Kao, "In-Mold Decorating: A Review of Process and Technology," *Plastics Engineering*, vol. 74, no. 7, pp. 40–43, Jul. 2018, doi: 10.1002/j.1941-9635.2018.tb01980.x.
- [54] R. Das, "Printed Electronics: The Defining Trends in 2019. A: IDTechEx," *IDTechEx Ltd*, Oct. 02, 2019.
- [55] J. Carstensen, G. Popkirov, J. Bahr, and H. F. Oll, "CELLO: an advanced LBIC measurement technique for solar cell local characterization," 2003.
- [56] C. Peng, Z. Jia, H. Neilson, T. Li, and J. Lou, "In situ electro-mechanical experiments and mechanics modeling of fracture in indium tin oxide-based multilayer electrodes," *Adv Eng Mater*, vol. 15, no. 4, pp. 250–256, Apr. 2013, doi: 10.1002/adem.201200169.





## Anexo A

Parámetros de impresión de las capas de cada muestra fabricada en el proyecto.

**Tabla A.1:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Efecto de la composición de la capa activa*.

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO		4	40	60	150	10 min	100 °C
PAL	*	*	50	40	80	200	10 min	100 °C
HTL	MoOx**	Evap. 10 nm						
	HC-PEDOT:PSS***	Pink_150	5	65	80	150	10 min	100 °C
TE	Ag**	Evap. 100 nm						
	AgNWs***	Ink13	10	40	200	150	10 min	100 °C

\*La composición de la PAL varía según la muestra, así como la proporción de cada material según su composición:

PAL	Proporción
PTQ10:DTY6	(1:1.2)
PTQ10:DTY6:IDIC	(1:1.15:0.05)
PM6:DTY6	(1:1,2)
PM6:DTY6:IDIC	(1:1.15:0.05)

\*\*Para las muestras con capas evaporadas.

\*\*\*Para las muestras impresas.

**Tabla A.2:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Efecto del grosor de la capa activa*

\*Velocidad de 60 mm/s y 99 mm/s según muestra.

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	-	4	40	60	150	10 min	100 °C
PAL	PTQ10:Y6	-	*	60	80	200	10 min	100 °C
HTL	PEDOT	pink150	5	65	80	150	5 min	100 °C
TE	AgNWs	ink_13b 1:1 dil H2O	10	40	200	150	10 min	100 °C

**Tabla A.3:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Efecto del área de los dispositivos*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	-	4	40	60	150	10 min	100 °C
PAL	PTQ10:Y6	-	99	60	80	200	10 min	100 °C
HTL	PEDOT	pink150	5	65	80	150	5 min	100 °C
TE	AgNWs	ink_13b 1:1 dil H2O	10	40	200	150	10 min	100 °C

**Tabla A.4:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Celdas OPV sobre sustrato flexible*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	N-10*	4	40	60	150	10 min	100 °C
		N-10**	10	40	80	275	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	22 mg/ml*	50	40	80	200	10 min	100 °C
		22 mg/ml**	90	80	100	200	10 min	100 °C
HTL	MoOx	Evap. 15nm						
TE	Ag	Evap. 100nm						

\*Parámetros para sustratos de vidrio

\*\*Parámetros para sustratos de PET

**Tabla A.5:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Sustitución por AgNWs sobre vidrio*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
	AgNWs	Ink13	10	40	200	150	10 min	100 °C
ETL	ZnO	N-10	4	40	60	150	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	22 mg/ml	50	40	80	200	10 min	100 °C
HTL	MoOx	Evap. 15nm						
TE	Ag	Evap. 100nm						

**Tabla A.6:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Sustitución del ITO en sustratos flexibles*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
	HC-PEDOT:PSS	pink_150	5	60	100	275	10 min	100 °C
	AgNWs*	ink13_110	0.75*	RT	1*	35*	10 min	100 °C
	AgNWs*	E50	0.75*	RT	1*	35*	10 min	100 °C
ETL	ZnO	N-10	10	40	80	275	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	22 mg/ml	90	80	100	200	10 min	100 °C
HTL	MoOx	Evap. 15nm						
TE	Ag	Evap. 100nm						
Capa	Material	Comp.	v (m/min)*	T (°C)	Vol. (ml/min)*	Mascara* (mm)	Annealing	

\*Las capas marcadas con (\*) han sido depositadas mediante *slot-die*.

**Tabla A.7:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Sustitución del PET-ITO para muestras 100% impresas*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
	HC-PEDOT:PSS	pink_150	5	60	100	275	10 min	100 °C
	AgNWs*	ink13_110	0.75*	RT	1*	35*	10 min	100 °C
	AgNWs*	E50	0.75*	RT	1*	35*	10 min	100 °C
ETL	ZnO	N-10	10	40	80	275	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	22 mg/ml	90	80	100	200	10 min	100 °C
HTL	HC-PEDTO:PSS	pink150	5	60	100	150	10 min	100 °C
TE	AgNWs	ink13	5	25	200	150	10 min	100°C
Capa	Material	Comp.	v (m/min)*	T (°C)	Vol. (ml/min)*	Mascara* (mm)	Annealing	

**Tabla A.8:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Sustitución del PET-ITO para muestras 100% impresas*

Material	Coating technique	Ink concentration (mg/ml)	Shim width (mm)	Temperature (°C)	ink flow (mL/min)	Coating speed (m/min)	Wet thickness (μm)	Annealing	
BE	AgNWs	slot-die	raw	50	RT	1.4	0.75	37.3	10 min @ 100°C in oven
ETL	ZnO	slot-die	raw	35	40	0.03	0.48	1.8	10 min @ 100°C in oven
PAL	P3HT:o-IDTBR	Slot-die	40	10	60	0.15	1.2	12.5	5 min @ 100°C on hot plate
PAL	P3HT:o-IDTBR	Slot-die	40	35	60	0.525	1.2	12.5	5 min @ 100°C on hot plate
PAL	PM6:DTY6	slot-die	22	35	60	0.7	0.5	40.0	10 min @ 100°C on hotplate (N2)
HTL	PEDOT:PSS	slot-die	raw	29	65	0.2	0.5	13.8	10 min @ 100°C in oven
HTL	PEDOT:PSS	slot-die	raw	29	65	0.25	0.4	21.6	10 min @ 100°C in oven
TE	AgNWs	slot-die	raw	10	RT	0.6	0.5	120.0	10 min @ 100°C in oven
TE	Ag NPs (fingers)	screen printing	raw	-	-	-	-	-	15 min @ 130°C in oven
TE	AgNWs	slot-die	raw	10	60	0.3	0.5	60.0	10 min @ 100°C in oven
TE	Ag NPs (fingers)	Flexo	raw	"10"	60	-	1	-	5 min at 60 °C on drum

**Tabla A.9:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Módulos OPV opacos*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO		4	40	60	150	10 min	100 °C
PAL	*	*	50	40	80	200	10 min	100 °C
HTL	MoOx	Evap. 10 nm						
TE	Ag	Evap. 100 nm						

\*La composición de la PAL varía según la muestra, así como la proporción de cada material según su composición:

PAL	Proporción
PTQ10:DTY6	(1:1.2)
PTQ10:DTY6:IDIC	(1:1.15:0.05)
PM6:DTY6	(1:1,2)
PM6:DTY6:IDIC	(1:1.15:0.05)

**Tabla A.10:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Módulos OPV 100% impresos (excepto ITO)*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	N-10	10	40	80	275	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	22 mg/ml	50	40	80	200	10 min	100 °C
HTL	MoOx	Evap. 15 nm						
TE	Ag	Evap. 100 nm						

**Tabla A.11:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Módulos OPV sobre sustratos flexibles*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	-	4	40	60	150	10 min	100 °C
PAL	PTQ10:Y6	-	99	60	80	200	10 min	100 °C
HTL	PEDOT	pink150	5	65	80	150	5 min	100 °C
TE	AgNWs	ink_13b 1:1 dil H2O	10	40	200	150	10 min	100 °C

**Tabla A.12:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Módulos OPV sobre sustratos flexibles, optimización de grosor*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	N-10	10	40	80	275	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	22 mg/ml	*	80	150	325	10 min	100 °C
		33 mg/ml	**	80	150	325	10 min	100 °C
HTL	MoOx	Evap. 40nm						
TE	Ag	Evap. 100nm						

\*Para la concentración de 22 mg/ml, se han fabricado muestras a velocidades: 10, 20, 90 y 99 mm/s.

\*\* Para la concentración de 33 mg/ml, se han fabricado muestras a velocidades: 10, 20 y 50 mm/s.

**Tabla A.13:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Efecto de la intercara HTL/TE en módulos OPV evaporados*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	N-10	10	40	80	275	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	33 mg/ml	10	80	150	325	10 min	100 °C
HTL	MoOx	Evap. 40nm						
TE	Ag	Evap. 100nm						

**Tabla A.14:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Comparación entre módulos PET-ITO opacos y semitransparentes*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	N-10	10	40	80	275	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	33 mg/ml	10	80	150	325	10 min	100 °C
HTL	HC-PEDOT:PSS	pink150	5	60	100	275	10 min	100 °C
TE	AgNWs	13_b	5	40	200	275	10 min	100 °C

**Tabla A.15:** Parámetros de impresión para las muestras del apartado *Escalado de módulos OPV*

Capa	Material	Comp.	v (mm/s)	T (°C)	Vol. (μl)	Gap (μm)	Annealing	
BE	ITO							
ETL	ZnO	N-10	10	40	80	275	10 min	100 °C
PAL	PM6:DTY6	33mg/ml	10	80	150	325	10 min	100 °C
		22mg/ml	70	80	150	375	10 min	100 °C
		PM6:DTY6:IDIC	22mg/ml	50	50	300	375	10 min
HTL	MoOx	Evap. 40nm						
TE	Ag	Evap. 100nm						

