

Optimización de la Captura de Luz en Celdas Solares Orgánicas Mediante Microrrugosidades Superficiales

Marcos M. Soldera⁽¹⁾, Emiliano A. Estrada⁽²⁾ y Kurt R. Taretto⁽³⁾

⁽¹⁾Departamento de Electrotecnia, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, 8300, Neuquén, Argentina.
0299-4488305. marcos.soldera@fain.uncoma.edu.ar

⁽²⁾Departamento de Electrotecnia, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, 8300, Neuquén, Argentina.
0299-4488305. nano_estrada@hotmail.com

⁽³⁾Departamento de Electrotecnia, Universidad Nacional del Comahue-CONICET, Buenos Aires 1400, 8300, Neuquén, Argentina.
0299-4488305. kurt.taretto@fain.uncoma.edu.ar

Resumen - Las celdas solares orgánicas de estado sólido se han convertido en una alternativa muy atractiva para dispositivos fotovoltaicos de bajo costo y fácil procesamiento. Sin embargo sus rendimientos se encuentran aún por debajo del 10%, mientras que el rendimiento máximo teórico para estos materiales es alrededor del 30%. Una de las causantes de esta pobre eficiencia es la baja absorción de la radiación solar dada por la falta de un diseño óptico que permita optimizar la captura de luz. Mediante simulaciones con el método de elementos finitos proponemos un diseño óptico basado en microrrugosidades superficiales que mejoran la captura de luz en celdas de múltiples capas. Los resultados confirman la mejora en el desempeño de las celdas y permiten optimizar el diseño de las microrrugosidades de manera de maximizar la absorción de radiación.

Palabras Claves: celdas solares orgánicas, diseño óptico, método de elementos finitos

Light Trapping Optimization with Surface Micropatterning for Organic Solar Cells

Abstract - Solid state organic solar cells are currently attracting much attention in the pursuit of low cost photovoltaics. However their efficiencies are still below 10%, which is much lower than the theoretical limit. One of the main loss factors is the low light absorption due to the lack of a proper optic design. In this work, we propose a means to optimize light trapping in multilayer organic solar cells using the finite elements method. The analyzed optic design is based on a surface micropatterning, whose V-shape features maximize light absorption. The simulations confirm the improvement upon implementing the optic design and allow the optimization of such V-shape micropatterning.

Keywords: organic solar cells, optic design, finite elements method

INTRODUCCIÓN

Actualmente las celdas solares orgánicas (CSO) están generando un gran interés en la comunidad fotovoltaica debido a su potencial aplicación como una fuente de energía eléctrica de bajo costo y fácil procesamiento (Brabec and Durrant, 2008). Las CSO más eficientes poseen una capa activa conformada por la mezcla de un polímero semiconductor y una molécula orgánica derivada del fullereno (Yu et al., 1995, Park et al., 2009). Este tipo de celdas se denomina de heterojuntura distribuida (del inglés bulk heterojunction), dado que la unión que separa las dos fases se encuentra distribuida en todo el volumen de la capa activa. El record de eficiencia de este tipo de celdas es del 8.2% (Green et al., 2011), el cual es unas cuatro veces menor al límite impuesto por la teoría de Shockley-Queisser para estos semiconductores (Kirchartz et al., 2009). La baja eficiencia para este tipo de celdas se refleja en una baja corriente de cortocircuito y baja tensión de vacío respecto de los valores

máximos teóricos. En este trabajo proponemos un medio para aumentar la corriente de cortocircuito a través de un diseño geométrico que permita una mejora en la captura de luz. La estrategia utilizada fue la incorporación de microrrugosidades en la superficie de la celda que permiten una disminución global de la reflectividad de la celda y simultáneamente generan trayectorias oblicuas a través de la capa activa para maximizar la absorción (Brendel and Sholten, 1999, Andersson et al., 2008, Rim et al., 2007). La implementación de estas microrrugosidades ya ha sido explorada en CSO en escalas de los mm y centenas de μm obteniendo una mejora de la corriente de cortocircuito de hasta un 60% (Rim et al., 2007, Zhou et al., 2008, Niggeman et al., 2006). El atractivo de las rugosidades del orden del μm estudiado aquí, reside en que es potencialmente alcanzable a través de la estructuración mediante interferencia directa con láser (Lasagni et al., 2007), lo cual permite un procesamiento rápido, apto para la fabricación industrial. Esta técnica ya ha sido aplicada a materiales orgánicos y transparentes a la luz visible, consiguiendo períodos de las microrrugosidades de algunos μm (Acevedo et al., 2009, Lasagni et al., 2009).

Para calcular la radiación absorbida se necesita la resolución de las ecuaciones de Maxwell teniendo en cuenta la naturaleza bidimensional de las microrrugosidades y el apilamiento de capas de diferentes materiales cuyos espesores son del orden de la longitud de onda de la radiación incidente, dando origen a posibles fenómenos de interferencia. Para sortear esta complejidad matemática se ha dispuesto del método de elementos finitos a través del software COMSOL Multiphysics 3.1.

DESCRIPCIÓN DEL MODELO

Geometría y mallado

Las CSO están compuestas por un sistema multicapas donde cada film cumple una función específica ya sea desde el punto de vista óptico, eléctrico o ambos. Todas las simulaciones fueron realizadas tomando como base la celda elemental de la Fig. 1, donde se muestran la composición de las celdas, la geometría de las microrrugosidades y los parámetros geométricos de simulación α , L , h y d . Se considera que a lo largo del eje z la celda fundamental se extiende infinitamente, por lo que estas estructuras son en esencia bidimensionales. La primera capa es el sustrato (ver Fig. 1), normalmente cuarzo o vidrio, que asumimos tiene 100 nm de espesor para minimizar el esfuerzo computacional, la segunda capa es un film de la solución sólida compuesta por los óxidos In_2O_3 y SnO_2 (ITO) de 140 nm que actúa como conductor transparente. Luego tenemos un film de poli-3,4-etilendioxitiofeno dopado con poliestireno ácido sulfónico (PEDOT:PSS) de 100 nm de espesor, el cual actúa como barrera de electrones, la siguiente capa es el absorbente, en este caso una solución de poli(2-metoxi-5-(3',7' dimetiloxiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (MDMO-PPV) y de [6,6]-fenil C61-ácido butírico metil ester (PCBM), cuyo espesor fue tomado como parámetro variable. La última capa es el contacto posterior de Al de 80 nm de espesor, que a la vez actúa como reflector óptico.

Las simulaciones se realizaron mediante el software COMSOL Multiphysics 3.1, el cual resuelve el problema mediante el método de elementos finitos y la técnica de residuos ponderados con Galerkin utilizando funciones de forma cuadráticas. El mallado fue construido y refinado por COMSOL utilizando elementos triangulares. Se consideran condiciones de bordes periódicas para las paredes laterales de la celda con periodo d .

Modelo optoelectrónico

La excitación de portadores de carga disponibles como fotocorriente es una consecuencia de la absorción de la onda electromagnética (OEM) en el semiconductor. El promedio temporal de la absorción de energía por segundo y por volumen en una posición (x,y) de una OEM de longitud de onda λ está dado por (Pettersson et al., 1999).

$$Q(x, y, \lambda) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 n(\lambda) \alpha(\lambda) |E(x, y, \lambda)|^2, \quad (1)$$

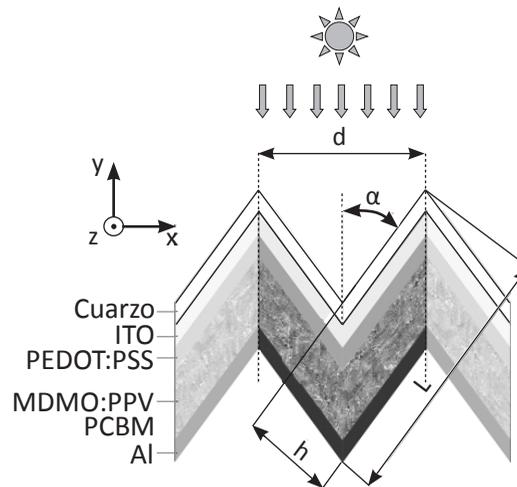


Fig. 1- Esquema descriptivo de las capas que componen la celda simulada y los parámetros geométricos que definen el problema

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, ϵ_0 es la permitividad del vacío, $n(\lambda)$ es el índice de refracción de la capa activa, $E(x,y,\lambda)$ es el vector de campo eléctrico polarizado en el eje z , $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción de la capa activa y es igual a $\alpha(\lambda)=4\pi\kappa(\lambda)/\lambda$ siendo $\kappa(\lambda)$ el coeficiente de extinción de la capa activa. Para calcular la tasa de generación G , que indica la cantidad de pares electrón-hueco creados por segundo y por volumen, asumimos dos condiciones: (I) por cada fotón absorbido se genera un excitón y (II) la eficiencia de disociación de los excitones en portadores libres es del 100%. Bajo estas condiciones podemos calcular la tasa de generación como el cociente entre la energía absorbida y la energía de los fotones incidentes.

$$G(x, y, \lambda) = \frac{Q(x, y, \lambda)}{hc / \lambda}, \tag{2}$$

donde h es la constante de Planck. Finalmente si consideramos que todos los portadores libres son extraídos eficientemente por los contactos, la máxima densidad de fotocorriente alcanzable estará dada por la integral de volumen.

$$J_{\max} = \frac{q \int G dV}{A_p}, \tag{3}$$

donde q es la carga elemental y A_p es el área proyectada en el plano x-z por una celda elemental dada por el producto $A_p = L_z d$, siendo L_z la longitud de la celda en la dirección z y d el parámetro geométrico descrito en la Fig. 1 que puede expresarse como

$$d = 2(L \text{Sen}(\alpha) - h \text{Cos}(\alpha)). \tag{4}$$

La ecuación (3) solo es válida en situaciones ideales dado que siempre existirá recombinación de los portadores libres. Sin embargo en condiciones de cortocircuito esta expresión es una muy útil aproximación para

comparar dispositivos y realizar diseños óptimos. En todas las simulaciones se utilizó un frente de onda plano, paralelo a la bisectriz de las microrrugosidades y cuyo espectro coincide con el standard AM1.5G 100 mW/cm². Además consideramos que todos los materiales son homogéneos e isotrópicos.

RESULTADOS

La Fig. 2 muestra la máxima fotocorriente evaluada según la ecuación (3) variando el semiángulo α y el espesor de la capa activa e , mientras se mantiene constante la longitud de las caras en $L = 5 \mu\text{m}$. Para las simulaciones de celdas planas ($\alpha = 90^\circ$), los valores de la fotocorriente máxima $J_{\text{máx}}$ son del orden de los valores medidos encontrados en la literatura (Koster et al., 2005, Wienk et al., 2003) aunque en todos los casos se encuentran por encima de los experimentales dado que nuestro modelo no considera pérdidas eléctricas. Por ejemplo, la referencia (Mandoc et al., 2007) reporta una densidad de corriente de cortocircuito alrededor de 6 mA/cm² para un espesor de 90 nm de la capa de MDMO-PPV:PCBM.

En todas las simulaciones de la Fig. 2 la incorporación de las microrrugosidades mejora el comportamiento del dispositivo respecto a la celda plana. Este aumento en la fotocorriente ocurre principalmente para $\alpha < 60^\circ$, ángulo a partir del cual las microrrugosidades son cada vez más eficientes para absorber la luz a partir de las reflexiones múltiples. Como es de esperar, al incrementar el espesor de la capa activa la fotocorriente aumenta monótonamente, dado que nuestro modelo eléctrico simplificado considera recolección perfecta de portadores.

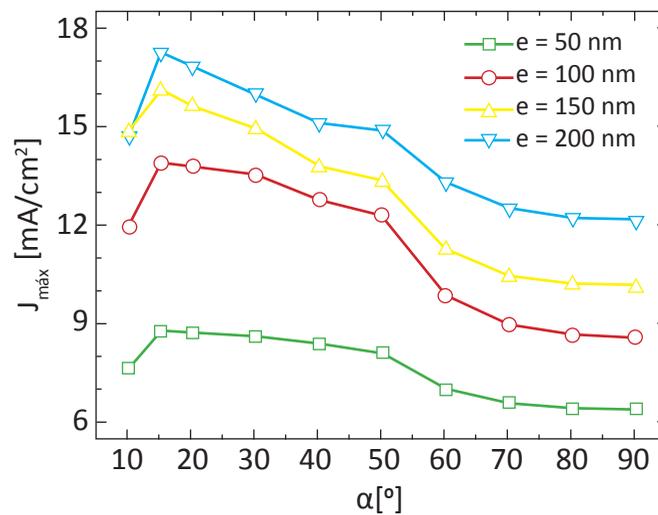


Fig - 2. Fotocorriente máxima en función del semiángulo α y del espesor e de la capa activa

Notamos en $\alpha = 15^\circ$ la aparición de un máximo para todos los espesores analizados de la capa activa. Para semiángulos α menores, la fotocorriente disminuye debido al incremento del camino óptico en las primeras capas de la celda. Si bien éstas son mayormente transparentes a la radiación solar, dan lugar a absorciones parásitas, dando como resultado una disminución de la absorción en la capa activa y por lo tanto en la fotocorriente máxima. La absorción en el ITO ocurre principalmente en el rango UV-azul, mientras que en el PEDOT:PSS la absorción es mayor en el rango naranja-rojo.

La Fig. 3 muestra la absorción en cada una de las capas, a excepción del cuarzo cuya absorción es en términos rácticos despreciable. Se destaca el rápido aumento en la absorción de las capas de ITO y PEDOT:PSS cuando α disminuye de 20° a 10° . Además es de notar que en este rango de α la potencia absorbida total aumenta conforme α disminuye, por lo tanto se descartan posibles aumentos en la reflectividad de la celda como causa de la caída de la fotocorriente en este rango de α .

Otra variable geométrica que modifica la captura de luz es la longitud de las caras de las microrrugosidades L . La Fig. 4 muestra la máxima fotocorriente en función del ángulo α y de tres valores de L . Para ángulos menores a 40° se observa una mejora en la absorción al aumentar la rugosidad mediante un incremento de L . En los tres casos vuelve a distinguirse un pico en $\alpha = 15^\circ$, aunque menos pronunciado conforme aumenta L .

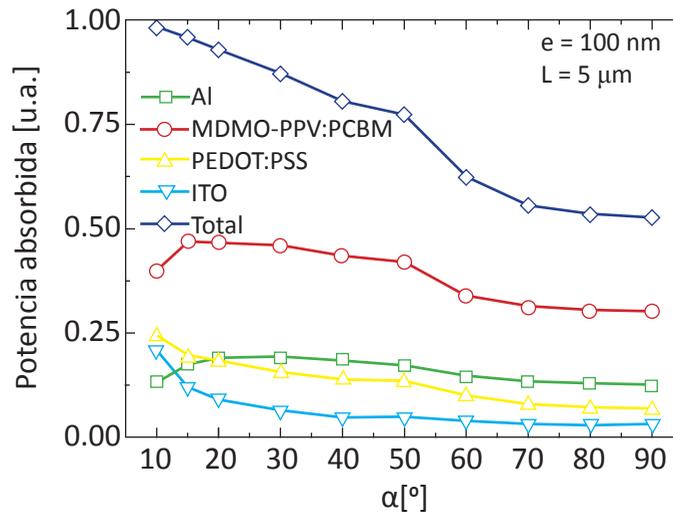


Fig. 3 - Potencia absorbida relativa a la potencia incidente discriminada por capas y en función del semiángulo α

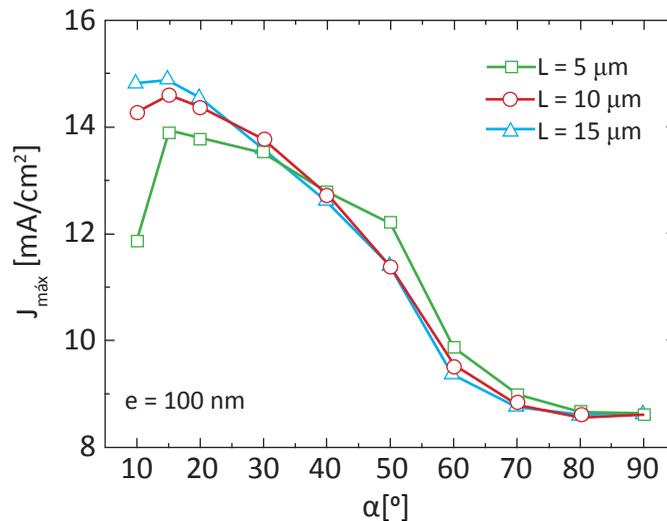


Fig. 4 - Fotocorriente máxima en función del semiángulo α y de la longitud L de las caras de las rugosidades

CONCLUSIONES

Se comprobó mediante el método de elementos finitos la ventaja de incorporar microrrugosidades en celdas solares orgánicas basadas en el absorbente MDMO-PPV:PCBM. Se observó en todas las simulaciones una mejora significativa al utilizar estructuras con un ángulo menor a 100° entre las caras de la celda ($\alpha = 50^\circ$). Existe un semiángulo óptimo, $\alpha = 15^\circ$, para todas las simulaciones en el que la fotocorriente es hasta un

60% mayor a la obtenida en celdas planas. Para ángulos menores, el camino óptico en las capas superiores es suficientemente grande como para que ocurran absorciones parásitas en estas capas en detrimento de la generación de portadores en la capa activa.

Para comprobar el beneficio global de este diseño óptico es necesario incorporar un modelo optoelectrónico más complejo y preciso que tome en cuenta los mecanismos de recombinación apropiados para este tipo de celdas (Kirchartz et al., 2008, Kirchartz et al., 2011), de manera de poder determinar con mayor precisión no solo la corriente de cortocircuito sino también otros parámetros fundamentales de celdas solares como el factor de llenado y la eficiencia. Del mismo modo, es de suma relevancia evaluar el desempeño de este diseño tomando en cuenta el ángulo de incidencia de la radiación solar a lo largo del día y del año.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo brindado por el CONICET y por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

REFERENCIAS

- Brabec Cristoph y Durrant James, “Solution-Processed Organic Solar Cells”, *MRS Bulletin*; 33, 670-675, 2008.
- Yu, Gao, Hummelen, Wudl y Heeger, “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions”, *Science*; 270, 1789–1791, 1995.
- Park Sung, Roy Anshuman, Beaupre Serge, Cho Shinuk, Coates Nelson, Moon Ji, Moses Daniel, Leclerc Mario, Lee Kwanghee y Heeger Alan, “Bulk Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100%”, *Nature Photonics*; 3, 297–302, 2009.
- Green Martin, Emery Keith, Hishikawa Yoshihiro y Warta Wilhelm, “Solar Cell Efficiency Tables (Version 37)”; *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*; 19, 84-92, 2011.
- Kirchartz Thomas, Taretto Kurt y Rau Uwe, “Efficiency Limits of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells”, *The Journal of Physical Chemistry C*; 113, 17958–17966, 2009.
- Brendel y Scholten, “Modeling Light Trapping and Electronic Transport of Waffle-Shaped Crystalline Thin-Film Si Solar Cells”, *Applied Physics A*; 69, 201-213, 1999.
- Andersson Viktor, Tvingstedt Kristofer y Inganäs Olle, “Optical Modeling of a Folded Organic Solar Cell”; *Journal of Applied Physics*, 103, 094520, 2008.
- Rim Seung, Zhao Shanbin, Scully Shawn, McGehee Michael y Peumans Peter, “An Effective Light Trapping Configuration for Thin-Film Solar Cells”; *Applied Physics Letters*, 91, 243501, 2007.
- Zhou Yinhu, Zhang Fengling, Tvingstedt Kristofer, Tian Wenjing y Inganäs Olle, “Multifolded Polymer Solar Cells on Flexible Substrates”, *Applied Physics Letters*; 93, 033302, 2008.
- Niggemann, Glatthaar, Lewer, Müller, Wagner y Gombert, “Functional Microprism Substrate for Organic Solar Cells”, *Thin Solid Films*; 511-512, 628-633, 2006.
- Lasagni Andrés, Acevedo Diego, Barbero César y Mücklich Frank, “One-Step Production of Organized Surface Architectures on Polymeric Materials by Direct Laser Interference Patterning”, *Advanced Engineering Materials*; 9, 99-103, 2007.
- Acevedo Diego, Martínez Gerardo, Arana Javier, Yslas Edith, Mucklich Frank, Barbero César y Salavagione Horacio, “Easy Way to Fabricate Nanostructures on a Reactive Polymer Surface”, *The Journal of Physical Chemistry B*; 113, 14661-14666, 2009.
- Lasagni Andrés, Hendricks Jeffrey, Shaw Charles, Yuan Dajun, Martin David y Das Suman, “Direct Laser Interference Patterning of Poly (3,4-Ethylene Dioxithiophene) - Poly(Styrene Sulfonate) (PEDOT-PSS) Thin Films”, *Applied Surface Science*; 255, 9186-9192, 2009.
- Pettersson Leif, Roman Lucimara y Inganäs Olle, “Modeling Photocurrent Action Spectra of Photovoltaic Devices Based on Organic Thin Films”; *Journal of Applied Physics*, 86, 487–496, 1999.
- Koster, Mihailetschi, Ramaker y Blom, “Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells”, *Applied Physics Letters*; 86, 123509, 2005.
- Wienk Martijn, Kroon Jan, Verhees Wiljan, Knol Joop, Hummelen Jan, van Hal Paul y Janssen René, “Efficient

Methano[70]Fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells”, *Angewandte Chemie International Edition*; 115, 3493-3497, 2003.

Mandoc, Kooistra, Hummelen, De Boer y Blom, “Effect of Traps on the Performance of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells”, *Applied Physics Letters*; 91, 263505, 2007.

Kirchartz Thomas, Pieters Bart, Taretto Kurt y Rau Uwe, “Electro-Optical Modeling of Bulk Heterojunction Solar Cells”, *Journal of Applied Physics*; 104, 094513, 2008.

Kirchartz Thomas, Pieters Bart, Kirkpatrick James, Rau Uwe y Nelson Jenny, “Recombination Via Tail States in Polythiophene:Fullerene Solar Cells”, *Physical Review B*; 83, 115209, 2011.