



---

This is the **published version** of the bachelor thesis:

Guiteras Pérez, Arnau; Campoy-Quiles, Mariano , dir.; Riera Galindo, Sergi , dir.; [et al.]. Stability of encapsulated optoelectronic devices. 2023. (Grau en Química)

---

This version is available at <https://ddd.uab.cat/record/291928>

under the terms of the  license

## Facultat de Ciències

Treball de  
fi de grau

TFG2223\_046  
Stability of  
encapsulated  
optoelectronic devices

Direcció: Mariano Campoy Quiles  
i Sergi Riera Galindo

Tutor: Ramón Yáñez López

Alumne/a: Arnau Guiteras Pérez  
NIU: 1527131

Juliol 2023

## Resum analític en català

Les cel·les solars orgàniques (OSC) són una alternativa per contribuir a descarbonitzar la producció d'electricitat, ja que han obtingut eficiències rècords del 19,31%; tot i això, l'estabilitat dels dispositius continua sense ser competitiva. En aquesta investigació, s'ha emprès un estudi experimental per relacionar com varia l'estabilitat de les OSC segons el gruix de la capa activa, el dissolvent, l'estequiometria i l'encapsulat. Els materials utilitzats per a la capa activa han estat el PTQ10 (poli[(tiofè)-alt(6,7-difluor-2-(2-hexildeciloxi)quinoxalina)]) com a polímer donant i DTY6 (2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-decilteradecil)-3,9-diundecil-12,13-dihidro-[1,2,5]-tiadiazolo [3,4e]-tieno-[2',3':4,5']tieno-[2',3':4,5]pirrolo-[3,2-g]tieno-[2',3':4,5]tieno-[3,2-b]indol-2,10diil) bis(metanilidè))bis(5,6-difluor-3-oxo-2,3-dihidro-1H-indenè-2,1diilidè)) dimalononitril) com acceptor.

S'ha conclòs que el dissolvent o-xilè i l'estequiometria 1:1.5 són determinants en la vida mitjana dels dispositius. Les causes principals de degradació són el trencament dels dobles enllaços provocat per la difusió d'oxigen, augmentant els processos de recombinació no-radiatius, i la segregació de la capa activa. L'eficiència quàntica externa i l'absorció UV-vis demostra que DTY6 es degrada més que PTQ10. L'espectroscòpia Raman constata que amb la degradació es segrega la capa activa. Finalment, els dispositius més gruixuts són més estables en el rang de 20 a 220 nm.

**Paraules claus: cel·les solars orgàniques, estabilitat, fotooxidació, polímer donant, acceptor no ful·lerè**

## Resumen analítico en castellano

Las celdas solares orgánicas (OSC) son una alternativa para contribuir a descarbonizar la producción de electricidad, ya que han alcanzado eficiencias récord del 19.31%; sin embargo, la estabilidad de estos dispositivos continúa en niveles no competitivos. Esta investigación ha emprendido un estudio experimental para relacionar como varía la estabilidad de las OSC según el grosor de capa activa, el disolvente, la estequiometría y el encapsulado. Los materiales usados para la capa activa han sido el PTQ10 (poli[(tiofeno)-alt(6,7-difluoro-2-(2-hexildeciloxi)quinoxalina)]) como polímero donante y DTY6 (2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-decilteradecil)-3,9-diundecil-12,13-dihidro-[1,2,5]tiadiazolo-[3,4e]tieno-[2'',3'':4',5']tieno-[2',3':4,5]pirrolo[3,2-g]tieno-[2',3':4,5]tieno-[3,2-b]indol-2,10diil) bis(metanilideno))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihidro-1H-indeno-2,1-diilideno)) dimalononitrilo) como aceptor.

Se concluye que el disolvente o-xileno y la estequiometría 1:1.5 son determinantes en la vida media de los dispositivos. Las causas principales de degradación son la rotura de los dobles enlaces provocada por la difusión del oxígeno, que aumenta los procesos no radiativos, y la segregación de la capa activa. La eficiencia cuántica externa y la absorción en UV-vis demuestran que DTY6 se degrada más que PTQ10. La espectroscopía Raman constata que la degradación segrega la capa activa. Finalmente, los dispositivos más gruesos son más estables en el rango de 20 a 220 nm.

**Palabras claves:** celdas solares orgánicas, estabilidad, fotooxidación, polímero donante, aceptor no fullereno

## Analytical abstract in english

Organic solar cells (OSCs) are an alternative for decarbonizing the energy industry, as they have achieved a record efficiency of 19.31%. However, the stability of these devices is still insufficient for commercialization. This project conducted an experimental study to examine the relationship between the stability of OSCs and factors such as thickness, solvent, stoichiometry, and encapsulation. PTQ10 (poly[(thiophene)-alt(6,7-difluoro-2-(2-hexyldecyloxy)quinoxaline)]) and DTY6 ((2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-decylhexadecyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile)) were used as active layer materials.

It has been concluded that the solvent o-xylene and a stoichiometry ratio of 1:1.5 are determining factors in the half-life. The main degradation causes involves the breaking of double bonds, induced by the diffusion of oxygen, leading to an increase in non-radiative processes, and the segregation of the active layer. External quantum efficiency and UV-vis analysis demonstrate that DTY6 is less stable than PTQ10. Raman spectroscopy reveals that with the aging of the device the materials of the active layer separate. Lastly, it was observed that thicker devices exhibit greater stability in the range 20 to 220 nm.

**Keywords: organic solar cells, stability, photooxidation, donor polymer, non-fullerene acceptor**

# Sumario

<b>Sumario</b> .....	<b>IV</b>
<b>Índice de abreviaturas</b> .....	<b>VI</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>VII</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>VII</b>
<b>Índice de Ecuaciones</b> .....	<b>IX</b>
Parámetros fotovoltaicos .....	IX
Estadística Anova .....	IX
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Crisis medioambiental y energías renovables .....	1
1.2 Celdas solares orgánicas (OSC) .....	1
1.3 Principios teóricos .....	3
1.3.1 Principio de funcionamiento de las celdas solares orgánicas .....	3
1.3.2 Bulk Heterojunction (BHJ) .....	4
1.3.3 Deposición de la capa activa .....	5
1.3.3 Caracterización J-V .....	6
1.4 Estado del arte de la estabilidad .....	6
1.6 Justificación de la investigación .....	7
1.7 Utilidad y posibles beneficiarios .....	8
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>8</b>
<b>3. Parte experimental</b> .....	<b>9</b>
3.1 Fabricación del dispositivo .....	9
3.2 Instrumentación .....	14
<b>4. Resultados y discusión</b> .....	<b>15</b>
4.1 Selección del objeto de análisis .....	15
4.2 Estudio estadístico de las curvas de degradación .....	17
4.2.1 Degradación sin iluminación .....	17
4.2.2 Degradación con iluminación .....	18
4.3 Caracterización de la degradación .....	21
4.3.1 Absorción en el rango UV-vis .....	21
4.3.2 Eficiencia cuántica externa (EQE) .....	22
4.3.3 Fotoluminiscencia (FL) .....	24
4.3.4 Espectroscopía Raman .....	26
4.3.5 Segregación .....	27

<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>28</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>28</b>
<b>Anexo 1. Seguridad .....</b>	<b>i</b>
<b>Anexo 2. Información complementaria .....</b>	<b>ii</b>
A2.1. Instrumentación .....	ii
A2.2. Selección del objeto de análisis .....	ii
A2.3. Estudios de la degradación .....	iii
A2.3.2. Degradación sin iluminación .....	iii
A2.3.2. Degradación con iluminación .....	v
A2.4. Absorción UV-vis .....	ix
A2.5. Eficiencia Cuántica Externa (EQE) .....	x
A2.6. Fotoluminiscencia (FL) .....	x
A2.7. Espectroscopía Raman .....	xii
A2.8. Segregación de la capa activa .....	xiv

# Índice de abreviaturas

A	Aceptor
Ag	Plata
BHJ	Heterounión ( <i>Bulk Heterojunction</i> )
BTP-eC9	2,2'-[[12,13bis(2butiloctil)12,13dihidro3,9dinonilbistieno [2'',3'':4',5']tieno[2',3':4,5]pirrolo[3,2-e:2',3'g][2,1,3]benzotiadiazol-2,10- diil]bis[metilidina(5,6-cloro-3-oxo -1H-indeno2,1(3H)-diilideno) ]]bis[propanodinitrilo]
CB	Clorobenceno
CF	Cloroformo
D	Donante
DTY6	2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-decilteradecil)-3,9-diundecil-12,13-dihidro- [1,2,5]tiadiazolo[3, 4-e]tieno[2'',3'':4',5']tieno[2',3':4,5]pirrolo[3,2- g]tieno[2',3':4,5 ]tieno[3,2-b]indol-2,10diil)bis(metanilideno))bis(5,6- difluoro-3-oxo-2,3-dihidro-1H-indeno-2,1-diilideno) )dimalononitrilo
EQE	Eficiencia Cuántica Externa ( <i>External Quantum Efficiency</i> )
FF	Factor de llenado ( <i>Fill Factor</i> )
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
ITO	Óxido de indio y estaño
J <sub>sc</sub>	Densidad de corriente a voltaje cero ( <i>Short Circuit Current Density</i> )
LUMO	Orbital molecular vacío de menor energía ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
MoO <sub>x</sub>	Óxido de Molibdeno
NFA	Aceptor sin fullereno ( <i>Non-Fullerene Acceptor</i> )
OSC	Organic Solar Cell
OX	Orto-Xileno
PCE	Eficiencia de conversión de Energía ( <i>Power Conversion Efficiency</i> )
FL	Fotoluminiscencia
PM6	Poli[[4,8-bis[5-(2-etilhexil)-4-fluoro-2-tienil]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófen- 2,6-diil]-2,5-tiofenodiil[5,7-bis(2-etilhexilo)-4
PTQ10	poli[(tiofen-)-alt(6,7-difluoro-2-(2-hexildeciloxi)quinoxalina)]
SC	Semiconductor
UV-vis	Radiación del rango ultravioleta y visible
V <sub>oc</sub>	Voltaje a circuito abierto ( <i>Open Voltage</i> )
Y6	2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-etilhexil)-3,9-diundecil-12,13-dihidro-[1,2,5]- tiadiazolo[3, 4-e]-tieno[2'',3'':4',5']tieno-[2',3':4,5]pirrolo-[3,2-g]tieno- [2',3':4,5 ]tieno-[3,2-b]indol-2,10-diil)bis(metanilideno))bis(5,6-difluoro-3- oxo-2,3-dihidro-1H-indeno-2,1-diilideno))dimalononitrilo
ZnO	Óxido de Zinc



## Índice de tablas

TABLA 1 VALOR F CALCULADO CON EL ESTUDIO ANOVA.....	17
TABLA 2 PARÁMETROS F CALCULADOS CON ANOVA PARA TODAS LAS CELDAS .....	20
TABLA 3 PENDIENTES DEL GRÁFICO T80 VERSUS GROSOR DE LA CAPA ACTIVA, ESTUDIO DE DEGRADACIÓN SIN ILUMINACIÓN. ISOS-D-1. ....	IV
TABLA 4 PENDIENTES DEL GRÁFICO T80 VERSUS GROSOR CAPA ACTIVA, ESTUDIO DE DEGRADACIÓN CON ILUMINACIÓN ISOS-L-1.....	V
TABLA 5 PARÁMETROS F CALCULADOS CON ANOVA PARA LAS CELDAS SIN ENCAPSULAR .....	V
TABLA 6 PARÁMETROS F CALCULADOS CON ANOVA PARA LAS CELDAS ENCAPSULADAS.....	V
TABLA 7 TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA PARA CADA ESTUDIO DE ESTABILIDAD CON ILUMINACIÓN, ISOS-L-1.....	IX
TABLA 8 PORCENTAJE DE VARIACIÓN DE LA ABSORCIÓN EN LOS MÁXIMOS PARA CADA DISPOSITIVO.....	IX

## Índice de figuras

FIGURA 1 ESQUEMA DE LAS BANDAS DEL SC INORGÁNICO Y DE LOS ORBITALES MOLECULARES DEL SC ORGÁNICO.....	2
FIGURA 2 EVOLUCIÓN DEL PCE EN LAS OSC DESDE 2000 HASTA LA ACTUALIDAD .....	3
FIGURA 3 PROCESO DE GENERACIÓN ELÉCTRICA EN LAS OSC.....	3
FIGURA 4 A) ESQUEMA DE LA MORFOLOGÍA IDEAL ENTRE EL D Y A Y B) ESQUEMA DE LA MORFOLOGÍA REAL (BHJ) ENTRE EL D Y A.....	5
FIGURA 5 ESQUEMA DE LA ARQUITECTURA INVERSA USADA EN ESTE TRABAJO .....	6
FIGURA 6 CURVA IDEAL J-V DEL DISPOSITIVO PTQ10:DTY6 1:1.5 OX CON 141 NM DE CAPA ACTIVA ..	6
FIGURA 7 CURVA DE DEGRADACIÓN ESTUDIADO POR ISOS-L-1 DEL DISPOSITIVO ENCAPSULADO PTQ10:DTY6 1:1.5 OX CON 149 NM DE CAPA ACTIVA.....	7
FIGURA 8 A ESQUEMA DEL DISPOSITIVO .....	9
FIGURA 9 ESTRUCTURA DE LEWIS DE PTQ10 A LA IZQUIERDA Y DE PM6 A LA DERECHA.....	10
FIGURA 10 DIFERENCIA ENERGÉTICA ENTRE EL ORBITAL HOMO Y LUMO DE CADA POLÍMERO.....	10
FIGURA 11 ESTRUCTURAS DE LEWIS DE Y6, DTY6 Y BTP-EC9 DE IZQUIERDA A DERECHA .....	10
FIGURA 12 DIFERENCIA DE ENERGÉTICA ENTRE LOS ORBITALES HOMO Y LUMO DE LOS DIFERENTES NFA .....	11
FIGURA 13 RESUMEN DE TODOS LOS DISPOSITIVOS CARACTERIZADOS MEDIANTE CURVAS J-V CON EL SIMULADOR SOLAR.....	16
FIGURA 14 CURVAS DE DECAIMIENTO EN EL ESTUDIO ISOS-D-1 .....	17
FIGURA 15 GRÁFICOS DEL PARÁMETRO T80 PARA DIFERENTES GROSORES .....	19
FIGURA 16 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1.5 OX.....	22
FIGURA 17 GRÁFICOS EQE A DIFERENTES GROSORES DE CAPA ACTIVA PARA EL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1.5 OX (ARRIBA) Y PTQ10:DTY6 1:1.5 CB (ABAJO).....	23
FIGURA 18 A) ESPECTROS DE FOTOLUMINISCENCIA DE DTY6 (ARRIBA) Y PTQ10 (ABAJO). B) FOTOLUMINISCENCIA DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1 OX A DIFERENTES GROSORES.....	25
FIGURA 19 A) MÁXIMOS A $1440 \text{ cm}^{-1}$ DE LOS ESPCTROS RAMAN (MEDIDO A 488 NM) DEL POLÍMERO PTQ10 Y EL DISPOSITIVO PTQ10:DTY6 1:1.5 OX 102 NM. TAMBIÉN SE REPRESENTAN LOS AJUSTES DE CADA PICO A UNA FUNCIÓN VOIGT B) ESPECTRO RAMAN COMPLETO DE PTQ10 Y EL DISPOSITIVO, FRESCO Y DEGRADADO (MEDIDO A 488 NM) C)TABLA CON EL ANCHO A LA MITAD DE LA ALTURA DE LA FUNCIÓN VOIGT (FWHM)Y LA POSICIÓN DEL PICO .....	27
FIGURA 20 ESQUEMA DE LA MEDIDA DEL GROSOR DE LA CAPA ACTIVA CON EL PERFILÓMETRO.....	II
FIGURA 21 RESUMEN DE TODOS LOS DISPOSITIVOS PTQ10:DTY6 MEDIDOS MEDIANTE CARACTERIZACIÓN J-V CON EL SIMULADOR SOLAR.....	II

FIGURA 22 REPRESENTACIÓN DEL PARÁMETRO T80 EN MINUTOS VERSUS EL GROSOR DE LA CAPA ACTIVA .....	III
FIGURA 23 TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA DURANTE EL ESTUDIO DE DEGRADACIÓN SIN ILUMINACIÓN ISOS-D-1 .....	III
FIGURA 24 CURVAS DE DEGRADACIÓN PARA PTQ10:DTY6 1:1.5 OX.....	IV
FIGURA 25 CURVAS DE DEGRADACIÓN PARA PTQ10:DTY6 1:1.5 OX ENCAPSULADO .....	IV
FIGURA 26 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1.5 CB ENCAPSULADO .....	VI
FIGURA 27 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1.5 OX ENCAPSULADO.....	VI
FIGURA 28 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1.5 OX (*).....	VII
FIGURA 29 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1.5 CB.....	VII
FIGURA 30 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1.5 OX .....	VIII
FIGURA 31 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1 OX .....	VIII
FIGURA 32 CURVAS DE DEGRADACIÓN DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1 CB.....	IX
FIGURA 33 MÁXIMO DE LA EQE PARA CADA GROSOR Y SC (A Y B). DIFERENCIA DE LA EQE ENTRE EL MATERIAL FRESCO Y DEGRADADO (C Y D) .....	X
FIGURA 34 ESQUEMA DEL EXPERIMENTO PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DEL ZNO SOBRE LA DEGRADACIÓN DE LA CAPA ACTIVA .....	X
FIGURA 35 ABSORCIÓN Y EMISIÓN NORMALIZADA PARA EL POLÍMERO PTQ10 Y EL NFA DTY6.....	XI
FIGURA 36 FOTOLUMINISCENCIA DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1.5 CB CON 121 NM DE GROSOR DE CAPA ACTIVA. SISTEMA FRESCO (LÍNEA CONTINUA), SISTEMA DEGRADADO (LÍNEA DISCONTINUA). XI	
FIGURA 37 ESPECTROS RAMAN DE PTQ10 Y DTY6 DESPOSITADOS EN UN VIDRIO .....	XII
FIGURA 38 ESPECTROS RAMAN A DIFERENTES GROSORES DE CAPA ACTIVA DEL SISTEMA PTQ10:DTY6 1:1 OX, FRESCO Y DEGRADADO.....	XII
FIGURA 39 MÁXIMOS A $1440\text{ cm}^{-1}$ DE LOS ESPECTROS RAMAN (MEDIDO A 488 NM) DEL POLÍMERO PTQ10 Y DEL DISPOSITIVO PTQ10:DTY6 1:1.5 OX 65-69 NM. TAMBIÉN SE REPRESENTAN LOS AJUSTES DE CADA PICO A UNA FUNCIÓN VOIGT . TABLA CON EL ANCHO A LA MITAD DE LA ALTURA DE LA FUNCIÓN VOIGT (FWHM)Y LA POSICIÓN DEL PICO .....	XIII
FIGURA 40 MÁXIMOS A $1440\text{ cm}^{-1}$ DE LOS ESPECTROS RAMAN (MEDIDO A 488 NM) DEL POLÍMERO PTQ10 Y DEL DISPOSITIVO PTQ10:DTY6 1:1.5 OX 77-89 NM. TAMBIÉN SE REPRESENTAN LOS AJUSTES DE CADA PICO A UNA FUNCIÓN VOIGT . TABLA CON EL ANCHO A LA MITAD DE LA ALTURA DE LA FUNCIÓN VOIGT (FWHM)Y LA POSICIÓN DEL PICO .....	XIII
FIGURA 41 INTENSIDAD RAMAN DEL PICO $1581\text{ cm}^{-1}$ EN UN ÁREA. SISTEMA FRESCO (IZQUIERDA), SISTEMA DEGRADADO (DERECHA) .....	XIV
FIGURA 42 FOTOLUMINISCENCIA EN UNA ÁREA SIGUIENDO LA EMISIÓN A 919 NM. DISPOSITIVO FRESCO (IZQUIERDA), DISPOSITIVO DEGRADADO (DERECHA) .....	XIV

# Índice de Ecuaciones

## Parámetros fotovoltaicos

$$FF = \frac{I_{Pm\acute{a}x} V_{Pm\acute{a}x}}{I_{SC} V_{oc}}$$

FF es el factor de llenado (Fill Factor),  $I_{Pm\acute{a}x}$  es la corriente a potencia máxima,  $V_{Pm\acute{a}x}$  es el voltaje a potencia máxima,  $I_{SC}$  es la corriente a voltaje cero y  $V_{oc}$  es el voltaje a corriente cero.

$$P_{m\acute{a}x} = I_{Pm\acute{a}x} V_{Pm\acute{a}x}$$

$P_{m\acute{a}x}$  es la potencia máxima.

$$PCE = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{luz}} = \frac{I_{SC} V_{oc} FF}{P_{luz}}$$

$PCE$  es la potencia de conversión del dispositivo (eficiencia) y  $P_{luz}$  la potencia de luz que llega al dispositivo. La  $PCE$  en este estudio se ha medido en condiciones estándar, es decir: una  $P_{luz}$  de 1000 W/m<sup>2</sup>, una temperatura de célula de 25 °C y una distribución espectral de AM 1.5G usando una lámpara de Xenon.

En el trabajo se usa el parámetro  $J_{sc}$  el cual es  $I_{SC}$  dividida entre el área de la celda solar

## Estadística Anova

El análisis de varianzas (ANOVA) es un estudio estadístico que compara la variación de las medias de K poblaciones ( $K > 2$ ).

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_K = \mu$$

$H_0$  es la hipótesis zero dónde las medias no tienen una variación apreciable. En la ecuación,  $\mu_K$  es la media de la población K. Se parte de la hipótesis que  $H_0$  es cierta.

$$H_1: \exists \mu_j = \mu \quad j = 1, 2, \dots, K$$

$H_1$  es la hipótesis nula, cuando esta es cierta indica que la media de la población j ( $\mu_j$ ) es diferente a las demás medias ( $\mu$ ). Calculando el valor F se puede saber cuánto difiere de la media. Cuando el valor F es diferente de 1,  $H_1$  es válida.

# 1. Introducción

## 1.1 Crisis medioambiental y energías renovables

Hemos vivido los cinco años más cálidos de la historia humana. La temperatura de la Tierra subió  $1\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ , respecto a la época preindustrial, en los registros de los años 2015 a 2019 [1]. También se alcanzaron concentraciones de 404 ppm de  $\text{CO}_2$  de media en la atmósfera durante el mismo periodo. Estos factores derivaron en catástrofes naturales extremas. Las inundaciones son cada vez más destructivas, las sequías son más intensas y largas, los océanos son más ácidos y cálidos, los niveles del mar suben descontroladamente porque los polos se están descongelando, etc [1]. Todos estos fenómenos son solo una pincelada del cambio climático, un fenómeno antrópico [1].

La producción de energía es uno de los factores que más contribuye a la crisis medioambiental [2]. Esta es la responsable del 60% del total de emisiones de gases de efecto invernadero en el mundo [2]. El año 2021, el 92.5% de la energía fue producida por combustibles fósiles [3]. Solo  $7.932 \text{ TWh}^{-1}$  (4.98% del total) fueron generados por energías renovables [3] y, aunque en la última década la fotovoltaica ha aumentado [4,5], solo aportó  $1033 \text{ TWh}^{-1}$  [3]. Para paliar los efectos nocivos de las energías de combustión, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) se ha fijado mejorar el desarrollo de energías renovables, favorecer el acceso de éstas a todo el mundo y duplicar la tasa mundial de eficiencia energética como séptimo objetivo del plan *24 Sustainable Development Goals* [2].

Una propuesta prometedora para reducir las emisiones de efecto invernadero es la implementación de celdas solares fotovoltaicas, dado que su huella de carbono es baja ( $50 \text{ g CO}_2 \text{ Kw}^{-1}$ ) comparada con los  $400\text{-}500 \text{ g CO}_2 \text{ Kw}^{-1}$  de los combustibles fósiles [6]. Anualmente llegan a la Tierra unos  $5\cdot 10^4 \text{ EJ}$  de energía solar, pero solo se utilizan una pequeña cantidad para la producción de energía [7]. Por ello, las celdas solares son una propuesta muy atractiva, porque podrían aprovechar esta radiación de manera más eficiente.

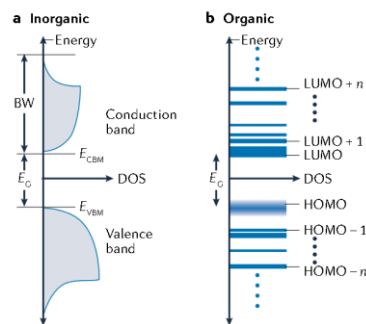
## 1.2 Celdas solares orgánicas (OSC)

Aunque la huella de carbono de los paneles solares es muy baja en comparación con los combustibles fósiles, la mayoría de las celdas solares comerciales requieren de altas temperaturas para su fabricación. Por ende, las celdas solares orgánicas (OSC) son una propuesta atractiva, puesto que el proceso de fabricación es considerablemente más sencillo y no requiere de altas temperaturas [6].

Las OSC disponen de propiedades muy útiles, como su ligereza y la posibilidad de fabricación de dispositivos transparentes [8]. También se puede aprovechar la

flexibilidad de estas para incorporarlas en tejidos de diferente uso. Por ejemplo, emplear las OSC en mochilas, tiendas de campaña, etc [6]. Incluso, se pueden integrar en las paredes, tejados [6] y ventanas [8] de los edificios, un uso también conocido como *building integrated photovoltaics* (fotovoltaica integrada en edificios).

Pero, ¿qué diferencia hay entre un semiconductor (SC) inorgánico y uno orgánico? Por un lado, los SC inorgánicos forman enlaces covalentes, lo que provoca que los electrones se encuentren deslocalizados por las bandas. Por el otro, los SC orgánicos, formado por compuestos orgánicos, unen sus moléculas mediante fuerzas de Van der Waals; por consiguiente, los niveles energéticos son orbitales moleculares (Figura 1) [8]. En los SC orgánicos, el nivel HOMO es el orbital molecular ocupado más alto en energía. En cambio, el LUMO es el orbital molecular más bajo en energía que no está ocupado. La diferencia entre estos dos niveles energéticos es el *band gap*. Cabe destacar que los SC orgánicos tienen unos coeficientes de absorción que se consideran altos ( $10^5$ – $10^6$   $\text{cm}^{-1}$ ) [8]. En suma, su atractividad ha resultado en la síntesis de un amplio abanico de materiales fotoactivos orgánicos.



**Figura 1** Esquema de las bandas del SC inorgánico y de los orbitales moleculares del SC orgánico.  $E_g$  es el *band gap*; DOS es la densidad de estados electrónicos; HOMO es el orbital molecular más alto ocupado en energía y LUMO es el orbital molecular no ocupado más bajo en energía; BW es el grosor de la banda correspondiente  $E_{VBM}$  y  $E_{CBM}$  son el máximo y el mínimo de energía de la banda de valencia y conducción respectivamente [13]

En los últimos años, la eficiencia de las celdas orgánicas comienza a ser competitiva (Figura 2) [6,9], alcanzando récords de PCE alrededor del 19.31% [10]. No obstante, la eficiencia no es el único parámetro a considerar, puesto que la estabilidad y el tiempo de vida media también son esenciales. Actualmente, estos dos factores se consideran bajos, por lo que la comercialización no es posible aún [6,11].

Los SC orgánicos forman la capa fotosensible del dispositivo. Esta capa activa está formada por dos materiales diferentes: un donante y un aceptor de electrones. Las primeras celdas estaban formadas por un polímero donante y una molécula aceptora, típicamente fullereno o derivados [12]. Sin embargo, actualmente, el foco de la investigación está en las *non-fullerene acceptors* (NFA), unas moléculas pequeñas que

actúan como aceptores y se combinan con un polímero donante [12]. El polímero donante de electrones (D) es el que transporta los huecos, es decir que actúa como los SC de tipo  $p$ . La molécula aceptora (A) transporta los electrones, es decir que actúa como un SC de tipo  $n$ .

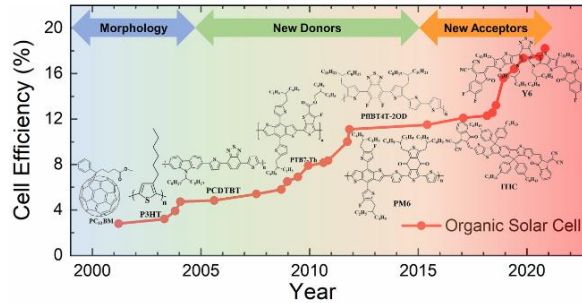


Figura 2 Evolución del PCE en las OSC desde 2000 hasta la actualidad, dónde se ha alcanzado una PCE máxima del 19.31% [9]

## 1.3 Principios teóricos

### 1.3.1 Principio de funcionamiento de las celdas solares orgánicas

El proceso de obtención de electricidad requiere de generar cargas (el electrón y el hueco), así como recolectar posteriormente cada una en su electrodo correspondiente. La generación de electricidad se puede dividir en cuatro pasos principalmente (Figura 3): 1) Fotoabsorción, 2) migración del excitón, 3) separación del excitón y 4) cargas libres [8]. 1) En la fotoabsorción, un electrón del material D es excitado desde el nivel energético HOMO a su correspondiente LUMO<sup>1</sup>. En esta etapa se crea un excitón, que consiste en un par electrón-hueco enlazado. 2) La cuasipartícula (excitón) migra hasta la heterounión entre los dos SC (D y A). Aquí sucede la transferencia de carga entre los SC: el electrón queda en el A y el hueco en el D. 3) Seguidamente, el par electrón-hueco es disociado y las cargas empiezan a separarse. 4) Finalmente, las dos partículas se separan, quedando como cargas libres que se recogen en los electrodos correspondientes (el ánodo para el electrón y el cátodo para el hueco) [8].

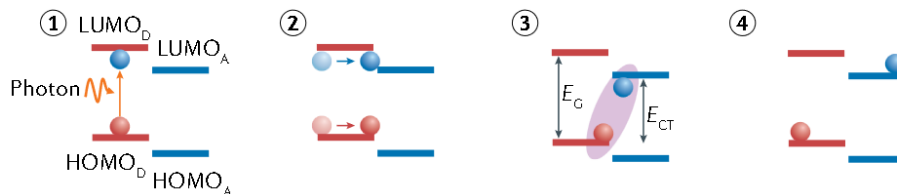


Figura 3 Proceso de generación eléctrica en las OSC. 1) Fotoabsorción, generación electrón hueco; 2) migración del excitón, la cuasipartícula migra hasta la BHJ; 3) Separación del excitón, proceso de transferencia de cargas; 4) Cargas libres, el electrón y el hueco se recolectan en su electrodo correspondiente [8]

<sup>1</sup> La fotoabsorción también ocurre en el A excitando un electrón desde el HOMO a LUMO del A.

### 1.3.2 Bulk Heterojunction (BHJ)

Las OSC que se han usado en esta investigación están elaboradas con la estructura *Bulk Heterojunction* (BHJ), que se va a explicar en este apartado. Además de la absorción de luz, dos requisitos son indispensables para la generación de electricidad: la separación de cargas y la difusión del excitón. Para el primero, se debe romper el enlace que une al par electrón-hueco el cual se genera cuando un SC absorbe luz. La energía del enlace que une al excitón es de alrededor de 0.35-0.50 eV, por consiguiente, es mayor que la energía térmica a temperatura ambiente. Además, cabe recalcar que la vida media de esta cuasipartícula es baja, puesto que dura menos de un nanosegundo [13]. Si se consigue romper el enlace, las cargas quedarán libres y se podrá generar corriente. Para ello se usan dos SC, cada uno transporta una carga: un aceptor y un donante de electrones. Cuando el excitón se encuentra en la interfase de los dos materiales sucede la transferencia del electrón. Ambos materiales pueden ser fotoexcitados, dando lugar a dos situaciones: 1) excitación del D y transferencia del electrón excitado desde el LUMO del donante al LUMO del aceptor, o 2) excitación del A y transferencia del hueco del HOMO del aceptor al HOMO del donante.

Para cumplir el segundo requisito, el excitón debe poder difundirse hasta la interfase sin que se recombinen las cargas. Para ello, este debe formarse a menor distancia que su distancia de difusión<sup>2</sup> ( $L_D$ ) hasta la interfase. Se ha calculado una  $L_D$  de aproximadamente 10 nm para una gran variedad de semiconductores orgánicos. Por tanto, se necesita una mezcla de ambos materiales a escala nanométrica [13].

Según los cálculos con el modelo dinámico Monte Carlo, la morfología ideal de la capa activa para cumplir con ambos requisitos se muestra en la [Figura 4a](#) [14]. Este modelo incluye: la difusión del excitón, disociación del excitón, recombinación de cargas y transporte de cargas. Asimismo, en la [Figura 4b](#) se muestra un esquema de la morfología real de la capa activa o BHJ. Cuando se fabrican los dispositivos con la morfología BHJ se pierde cristalinidad de los dispositivos y esto disminuye su movilidad de cargas [9]. Sin embargo, pese a esta pérdida, la mezcla nanométrica de ambos SC es la manera ideal de producir energía en estos dispositivos [14].

---

<sup>2</sup> La distancia de difusión del excitón ( $L_D$ ) es la distancia que puede recorrer el par electrón-hueco antes de que suceda la recombinación de cargas. Esta es diferente para cada material.

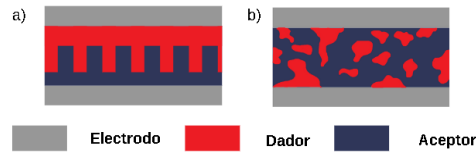


Figura 4 a) Esquema de la morfología ideal entre el D y A y b) Esquema de la morfología real (BHJ) entre el D y A

### 1.3.3 Deposición de la capa activa

Una de las ventajas de las OSC es su proceso de manufactura, puesto que es sencillo y no requiere temperaturas elevadas [6]. Por ello, a lo largo del apartado se estudiarán los diferentes parámetros de fabricación: la técnica de impresión, el disolvente empleado, el recocido de la capa y el grosor de esta. Cada uno de ellos afecta el resultado final del dispositivo.

Los dispositivos están formados por capas superpuestas que se imprimen consecutivamente. Actualmente, existen varias técnicas de impresión como: *spin-coating*, *Blade-coating*, *slot-die-coating*, etc [15]. Asimismo, la técnica seleccionada y el recocido afectan a la eficiencia y la microestructura de la capa activa [16]. Por añadidura, el disolvente influye en la morfología, eficiencia y estabilidad del dispositivo. Además, es preferible usar un disolvente ecológico, no halogenado [17]. Los dispositivos de esta investigación se han fabricado con la técnica de *Blade-coating* y con los disolventes: Orto-Xileno, Clorobenceno y Cloroformo.

Generalmente, el grosor óptimo de la capa activa se encuentra por debajo de los 300 nm, alrededor de los 100 nm [9]. Cuando se incrementa el grosor, el dispositivo recolecta más luz y, por lo tanto, se fotogenerarán más cargas. No obstante, a mayor grosor, mayor es la probabilidad que las cargas libres se recombinen antes de llegar al electrodo correspondiente [9].

Por otro lado, la arquitectura de la celda consiste en el orden de disposición de las diferentes capas. En este estudio se trabaja con la arquitectura inversa (Figura 5). De esta manera, la luz atraviesa el ánodo (ITO) hasta llegar a la capa activa, detrás de la cual se encuentra el cátodo (Ag). Entre los electrodos y la capa activa se depositan las capas selectivas de electrones (ETL) y de huecos (HTL), en este trabajo ZnO y MoOx respectivamente.

Además, se ha trabajado con un controlador de velocidad diseñado y fabricado en el grupo de investigación, que permite depositar las capas con gradientes de espesor [18]. Esta técnica fue diseñada para ahorrar en materiales y en tiempo, así como para seleccionar rápidamente el grosor óptimo [18].



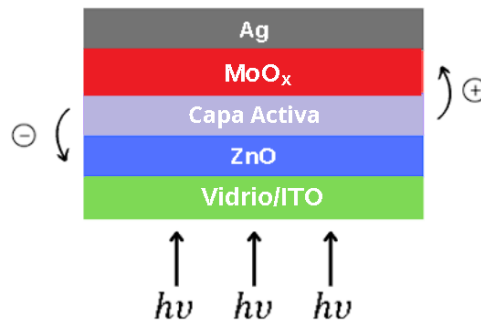


Figura 5 Esquema de la arquitectura inversa usada en este trabajo

### 1.3.3 Caracterización J-V

Al caracterizar las OSC mediante las curvas J-V, estas toman la forma de un

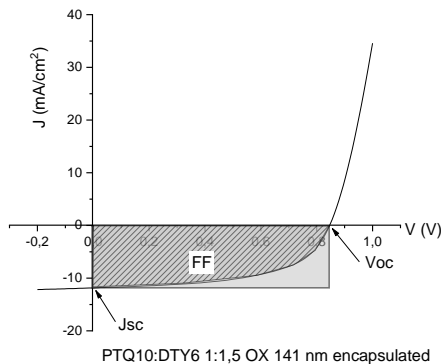


Figura 6 Curva ideal J-V del dispositivo PTQ10:DTY6 1:1.5 OX con 141 nm de capa activa

diodo (Figura 6). El punto de intersección a voltaje cero corresponde al *short-circuit current* ( $J_{sc}$ ). En cambio, el punto de intersección a corriente cero es el *open circuit voltage* ( $V_{oc}$ ). Se denomina máximo de potencia ( $P_{max}$ ) al valor más alto resultado de la multiplicación de la corriente por el voltaje. Finalmente, el *Fill Factor* es el área bajo la curva acotada por los valores  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  dividida entre el rectángulo formado entre  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ .

## 1.4 Estado del arte de la estabilidad

La estabilidad de los dispositivos depende de las condiciones ambientales (luz, atmósfera y temperatura) y los parámetros del dispositivo (capa activa, electrodos y arquitectura). Además, los mecanismos de degradación son resultado de procesos químicos y físicos [6]. Por ello, entre 2008 y 2010 se emprendieron varias discusiones para estandarizar los estudios de estabilidad, con el objetivo de facilitar la comparación de resultados entre diversos laboratorios. Aquí se especificaron los tipos de estudio y los parámetros a reportar: iluminación, condiciones ambientales, espectro solar, etc. En función de las condiciones de degradación seleccionadas, se establecieron distintos protocolos ISOS [19].

En cuanto a los procesos que afectan a la degradación, se ha demostrado que las longitudes de onda UV son las que más perjudican los dispositivos [20]. Por otro lado, la difusión de agua y oxígeno acelera la degradación de la celda solar. Ambos compuestos se difunden a través de todo el dispositivo. Es más, el oxígeno puede

producir una reacción de fotooxidación sobre la capa activa, dañar el electrodo de ITO y generar radicales hidróxidos ( $\text{OH}^\cdot$ ) en el electrodo de ZnO [11]. Estos hidróxilos reaccionan con el grupo vinilo del NFA rompiendo el sistema  $\pi$ -conjugado [20]. Por otro lado, la temperatura afecta a la morfología de la capa activa, desembocando en la segregación de las moléculas y obstaculizando la extracción de cargas [6].

La selección del electrodo juega un papel importante en la estabilidad del dispositivo. *Al-Ahmad et al.*, (2022) compara la estabilidad de dos electrodos diferentes: el óxido de Zinc y el Calcio. El estudio concluyó que el ZnO era un electrodo más estable que el de calcio, puesto que la formación de óxido de calcio (CaO) en la interfase reduce la corriente [21].

La microestructura de la capa activa también tiene implicaciones sobre la estabilidad. Se ha observado que la unión de NFA para formar oligómeros cambia la microestructura de la capa activa; porque mejora el  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, que a su vez aumenta los tiempos de vida media de los dispositivos [22].

Por último, para estudiar cómo varía la degradación, se miden los parámetros previamente mencionados a lo largo del tiempo. Las funciones suelen ajustarse a una función exponencial (Figura 7) o a dos rectas de distinta pendiente. Mediante este ajuste se puede calcular el parámetro T80, que nos indica el tiempo que ha tardado en perder el 20 % del valor inicial [19]. Los procesos de degradación tienen dos partes: una pronunciada disminución inicial llamada *burn-in*, seguida de un proceso lineal [23].

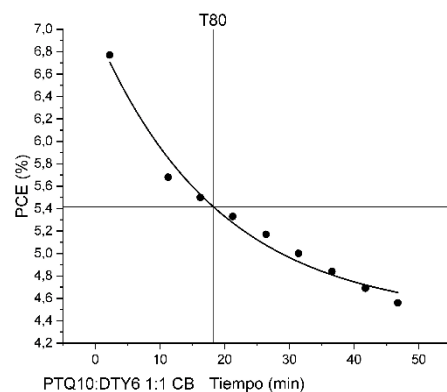


Figura 7 Curva de degradación bajo el estudio ISOS-L-1 del dispositivo encapsulado PTQ10:DTY6 1:1.5 OX con 149 nm de capa activa

## 1.6 Justificación de la investigación

¿Por qué investigar en energía solar? ¿Qué motiva esta investigación? Como se ha expuesto anteriormente, la producción de energía es una de las mayores contribuyentes en las emisiones de gases de efecto invernadero [2]. La energía solar es una tecnología prometedora para desplazar los combustibles fósiles y reducir la emisión de contaminantes [7]. ¿Por qué investigar en OSC si la estabilidad de las celdas de silicio es de veinticinco años de vida media [11]? A diferencia de las celdas solares de silicio, las OSC tienen un proceso más ecológico, ya que no requiere de altas temperaturas [6]. Además, poseen propiedades y aplicaciones distintas, como la transparencia [8].

Es necesario profundizar en la investigación de la estabilidad de las OSC, para que las futuras generaciones de celdas solares tengan un proceso más sostenible y con materiales abundantes. De esta manera, se podrá conseguir que esta tecnología sea más competitiva, más asequible y que tenga un impacto medioambiental bajo.

### **1.7 Utilidad y posibles beneficiarios**

El desarrollo de cualquier energía renovable es esencial para la lucha medioambiental. Por ello, la sociedad sería la principal beneficiaria, ya que las OSC pueden llegar a ser una tecnología limpia y económica. Permitirían la descarbonización de la industria energética, lo que mejoraría la calidad del aire y de la salud [2]. No se debe olvidar que hasta las energías renovables tienen una huella de carbono. Sin embargo, se estima que la de las OSC producen entre 5-7 y los 7-9 g CO<sub>2</sub> KW<sup>-1</sup>, dependiendo de la región. Al compararla con otras fuentes de energía —50 g CO<sub>2</sub> KW<sup>-1</sup> producidos por las celdas de silicio o los 400-500 g CO<sub>2</sub> Kw<sup>-1</sup> de los combustibles fósiles [6] —, las emisiones de esta tecnología son mucho más bajas.

Finalmente, las OSC suponen un beneficio para la industria. El coste de la producción es inferior al de las celdas de silicio, porque su proceso de fabricación es sencillo y se compone de materiales abundantes [6]. Incluso disponen de propiedades muy útiles, como su ligereza o la posibilidad de fabricación de dispositivos transparentes [8]. Por último, estas se pueden integrar en el área de construcción [5], como en paredes o en tejados [6] o aplicarse en tejidos, mochilas, etc [6].

## **2. Objetivos**

### 1) Objetivos generales:

- a. Relacionar la estabilidad del dispositivo encapsulado y sin encapsular con los siguientes parámetros de fabricación: grosor de la capa activa, disolvente y estequiometría.
- b. Proponer una explicación a la diferencia de estabilidad derivada de los parámetros de fabricación precedentes.

### 2) Objetivos específicos:

- a. Preparar dispositivos con grosores de la capa activa diferentes y a partir de los siguientes materiales:
  - i. Donantes de electrones: PTQ10, PM6
  - ii. Aceptores de electrones: Y6, DTY6, BTP-eC9
  - iii. Disolventes: Clorobenceno, Orto-Xileno, Cloroformo

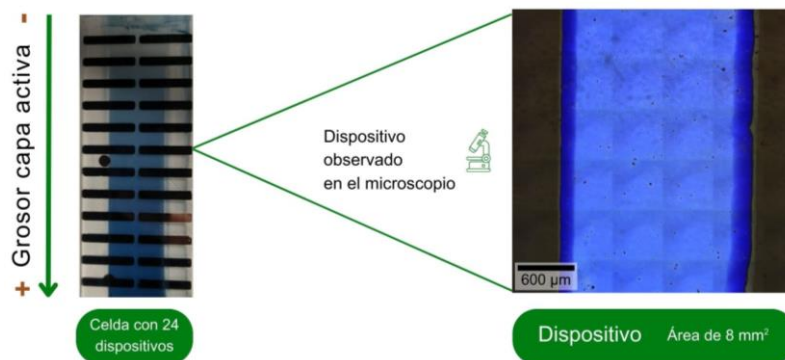
- b. Caracterización de los dispositivos y de su estabilidad con las siguientes técnicas:
- i. Espectroscópicas: UV-vis, Raman, Fotoluminiscencia
  - ii. Eléctricas: Curvas intensidad-voltaje, Eficiencia cuántica externa
  - iii. Otras: Perfilómetro

## 3. Parte experimental

### 3.1 Fabricación del dispositivo

Los dispositivos se han preparado siguiendo la metodología del artículo de Pascual-San-José et al. (2019) [24]. En primer lugar, la arquitectura de la celda es invertida (**ITO/ZnO/D:A/MoO<sub>x</sub>/Ag**). Además, cada sustrato contiene 24 dispositivos (véase [Figura 8](#)), 12 con diferente grosor en cada lado y un área de pixel de 8 mm<sup>2</sup>. Por último, el sustrato de vidrio contiene una capa de ITO con un patrón para separar cada celda y evitar cortocircuitos.

El sustrato de ITO y los semiconductores orgánicos PM6, Y6 y BTP-eC9 se han comprado en Ossila. El polímero PTQ10 y la molécula DTY6 se han adquirido en 1-Material. Las nanopartículas de ZnO son N-10 y se han obtenido en Avantama, el MoO<sub>x</sub> en Alfa Aesar y la plata en Kurt J. Lesker. Por último, los disolventes empleados (OX, CB, CF) se han conseguido en Merck.



*Figura 8* A la izquierda se muestra la imagen de una celda con incremento de grosor de la capa activa. Cada celda tiene 24 dispositivos, hay 12 dispositivos con grosores diferentes. Además, se muestra la ampliación de un dispositivo con microscopio óptico. Cada dispositivo tiene un área de 8 mm<sup>2</sup>.

En este estudio hemos trabajado con dos polímeros donantes diferentes: PM6 y PTQ10 ([Figura 9](#)). Por una parte, el PM6 tiene una buena solubilidad en disolventes clorados como el clorobenceno o el cloroformo y un *band gap* de 1.8 eV ([Figura 10](#)) [25]. Por otra parte, el PTQ10 tiene una buena eficiencia con grosores altos, hasta 300 nm,

siendo una buena opción para aplicaciones a larga escala, su *band gap* es de 1.92 eV (Figura 10) [26].

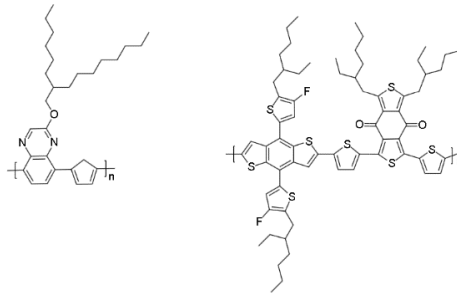


Figura 9 Estructura de Lewis de PTQ10 a la izquierda y de PM6 a la derecha

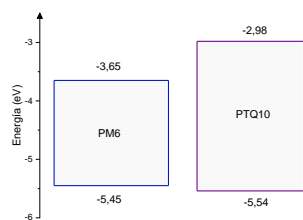


Figura 10 Diferencia energética entre el orbital HOMO y LUMO de cada polímero

En esta investigación hemos usado tres NFA diferentes: Y6, DTY6 y BTP-eC9 (Figura 11). La molécula de Y6 está formada por un anillo central deficiente en electrones. Además, Y6 tiene un *band gap* de 1.81 eV (Figura 12) [27]. La molécula DTY6 es un derivado de Y6, al cual se le han extendido las cadenas alquílicas para mejorar su solubilidad y evitar la agregación. DTY6, cuyo *band gap* es de 1.63 eV (Figura 12), tiene una buena solubilidad con orto-xileno a diferencia de Y6 [28]. Finalmente, BTP-eC9 es otro derivado de Y6, al cual se le ha reducido la cadena alquílica a 9 carbonos, manteniendo así una buena solubilidad y mejorando el ordenamiento intermolecular. El *band gap* de BTP-eC9 es de 1.59 eV (Figura 12) [29].

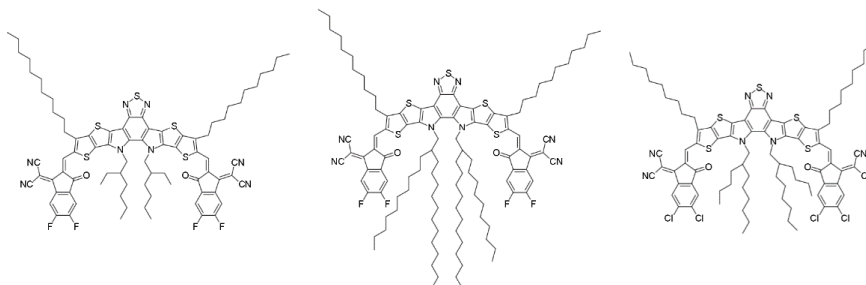


Figura 11 Estructuras de Lewis de Y6, DTY6 y BTP-eC9 de izquierda a derecha



Figura 12 Diferencia de energética entre los orbitales HOMO y LUMO de los diferentes NFA

A continuación, se explica paso a paso la fabricación de la celda:

### 1) Preparación de la solución del donante-aceptor

- 1) Primero se pesan los materiales, donante y aceptor. El peso de cada uno varía según la estequiometría usada, la cantidad de solución que se necesita y la concentración. A modo de ilustración, para una estequiometría D:A 1:1.5 de 20 mg/mL, se requieren 2mg:3mg de donante y aceptor respectivamente. Seguidamente, se introducen los materiales pesados en un vial y se les añade una barra magnética agitadora.
- 2) A continuación, dentro de la caja seca, los materiales pesados se disuelven hasta obtener la concentración deseada. En esta investigación, la concentración que se ha usado en todos los dispositivos es de 20 mg/mL con los disolventes OX, CB y CF. Entonces, para obtenerla con 2mg:3mg de D:A se usan 0.25 mL de disolvente.
- 3) Tercero, también en la caja seca, se colocan los viales en una celda agitadora y se dejan bajo agitación constante durante 24 horas a 50 °C para clorobenceno y orto-xileno, y a temperatura ambiente para cloroformo. Cabe remarcar que, durante todo el tiempo de agitación, los viales deben encontrarse en atmósfera inerte.

### 2) Limpieza del sustrato con ITO<sup>3</sup>

La limpieza se divide en cuatro baños de ultrasonidos diferentes y sucesivos

- 1) En el primero, se sumergen los sustratos en acetona y se sonifican durante cinco minutos.
- 2) Acto seguido, se sumergen nuevamente los sustratos en una solución comercial Hellmanex 10% en agua durante otros cinco minutos.

<sup>3</sup> ITO de 100 nm de grosor y 20  $\Omega$  por cuadrado de resistencia el cual ya viene cortado y ajustado con el tamaño del dispositivo. Se ha numerado cada celda con una punta de diamante para poder identificarla.

- 3) Para el tercero, los sustratos se bañan en Isopropanol durante cinco minutos en ultrasonidos.
- 4) A continuación, los sustratos son sumergidos en NaOH 10% durante diez minutos en ultrasonidos.
- 5) Finalmente, se lavan con agua destilada y se secan con aire a presión. Se debe evitar que queden gotas y/o manchas sobre el sustrato.

### 3) **Deposición de óxido de zinc (ZnO)<sup>4</sup> (N-10, Avantama)**

Es importante subrayar que cada sustrato debe ser impreso individualmente. Además, la deposición de ZnO se hace fuera de la caja seca.

- 1) Primero, se configura el aparato *Blade Coater* (ZAA 2300, Zehntner) con los siguientes parámetros: temperatura de 40 °C, velocidad de 5 mm/s, altura de la cuchilla 50 µm y volumen de solución 50 µL. Una vez el *Blade Coater* está ajustado, se coloca dentro el primer sustrato de ITO mirando hacia arriba. Seguidamente, se deposita la solución de ZnO en el punto de contacto entre la cuchilla del aparato y el sustrato. Tras este paso ya se puede proceder a la impresión con los parámetros establecidos.
- 2) Segundo, cuando la impresión ha finalizado, se limpian los bordes con isopropanol<sup>5</sup>.
- 3) Tercero, se recuece la celda a 110°C durante diez minutos.
- 4) Finalmente, se repiten los tres pasos precedentes con cada sustrato.

### 4) **Deposición de la capa activa**

- 1) En primer lugar, se introducen las celdas impresas con ZnO en la caja seca junto a los viales. A partir de aquí, las celdas no se sacarán de la atmósfera inerte hasta finalizar el proceso de fabricación.
- 2) En segundo lugar, el *Blade Coater* que se usa en este apartado también debe encontrarse dentro de la caja seca. En esta deposición, la capa se imprime con un gradiente de grosor, mediante un controlador de la velocidad [18]. Por ello, los parámetros del *Blade Coater* se configuran de la siguiente manera: velocidad inicial de 90 mm/s, velocidad final de 10 mm/s, altura cuchilla de 100 µm, distancia entre el inicio y el final del gradiente de 65 mm, distancia previa al gradiente de 25 mm y distancia después del gradiente de 70 mm. La temperatura depende del disolvente empleado: para el Clorobenceno y Orto-Xileno es de 105 °C, en cambio,

---

<sup>4</sup> ZnO es una dispersión de nanopartículas en isopropanol.

<sup>5</sup> La mitad del electrodo de plata queda encima del dispositivo y la otra mitad fuera. Para ello, hay quitar el exceso del material depositado dejando que cada dispositivo mida 8 mm<sup>2</sup>.

para el Cloroformo es de 65 °C. Como resultado, se deposita la capa activa sobre la capa de ZnO.

- 3) Seguidamente, la celda se recuece a 105 °C durante dos minutos (CB y OX), en el caso de CF a 65 °C.
- 4) Por último, se limpian los bordes con tolueno.
- 5) Se repiten los cuatro pasos precedentes para cada celda.

#### **5) Deposición del óxido de molibdeno (MoO<sub>x</sub>)<sup>6</sup> y plata (Ag)**

- 1) Para este paso se usa un evaporador térmico, que también debe encontrarse dentro de la caja seca. Primero, se colocan los materiales MoO<sub>x</sub> y Ag en sus soportes correspondientes.
- 2) Acto seguido, también se colocan los sustratos en la máscara, que tiene una doble función, sujetar las muestras y dejar pasar el material evaporado solo en unos lugares específicos definiendo así los píxeles. Se coloca de manera que la cara de la capa activa se oriente hacia los materiales que se van a evaporar (MoO<sub>x</sub> y Ag).
- 3) Para acabar con la última deposición, se genera el vacío en la cámara, hasta llegar a los 10<sup>-7</sup> bares de presión. En estas condiciones, se puede proceder a la evaporación de MoO<sub>x</sub> y Ag. En esta investigación, se han depositado 40 nm de MoO<sub>x</sub> y 150 nm de Ag.

#### **6) Encapsulado del dispositivo**

El último paso del proceso es el encapsulado de los dispositivos, que también se realiza en atmósfera inerte. Cabe mencionar que en este estudio no se han encapsulado todos los dispositivos, con la finalidad de evaluar su impacto en la estabilidad.

- 1) Primeramente, con una jeringuilla se coloca un hilo fino de pegamento (resina epoxy). Es importante que no haya exceso de resina, puesto que podría dañar la celda.
- 2) A continuación, se sitúa el cristal usado para el encapsulado justo encima de la resina. Con extremo cuidado, se hace presión para distribuir la resina uniformemente, con el objetivo de aislar la celda correctamente.
- 3) Seguidamente, se cura la resina con luz UV durante cinco minutos, para secarla y fijar el cristal usado. En el caso de que la resina no se haya curado en el tiempo indicado, siempre se puede dejar más minutos. No

---

<sup>6</sup> Se denomina MoO<sub>x</sub> porque no se conoce el estado de oxidación del Molibdeno tras su deposición.



obstante, un exceso de luz UV podría dañar el dispositivo y disminuir su eficiencia, por lo que se debe vigilar el secado continuamente.

- 4) Por último, se repiten los tres pasos precedentes hasta encapsular todos los dispositivos.

### 3.2 Instrumentación

Curvas J-V: Se han caracterizado las curvas de manera automática con un Keithley y un Arduino “switcher”, este último permite medir los 24 dispositivos en seis minutos. Como iluminación, se ha usado un simulador solar SAN-EI Electric XES-100S1 AAA de 10 cm x 10 cm de área. El simulador solar se ha calibrado con la celda de Silicio certificada a  $1000 \text{ W m}^{-2}$  NREL (Oriel Instruments, 91150V).

EQE: La medida se ha realizado con un sistema construido por el grupo de investigación, que contiene una fuente de luz *Supercontinuum* (4W, Fianium) acoplada a un monocromador y normalizada por la potencia de luz medida por un diodo de silicio. Se han medido las EQE con longitudes de onda desde 400 a 1100 nm, enfocando el láser en un punto de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Perfilómetro: Se ha usado un perfilómetro mecánico Alpha-Step D-500 para medir el espesor de la capa activa. Para ello, se realiza un corte entre dos celdas para eliminar la capa activa y medir la diferencia de altura entre el corte y la capa activa (A2.1). Tras haberlo realizado en toda celda, se hace una regresión lineal con los valores obtenidos, para finalmente obtener su espesor.

UV-vis: Para medir los espectros de absorción, se ha empleado un espectrómetro FTIR VIS-NIR de la marca BRUKER acoplado a un microscopio óptico.

Raman y FL: Para medir los espectros Raman y FL se ha usado un WITec alpha 300 RA+ confocal Raman, acoplado a un objetivo Olympus con una magnificación 10X. Para la espectroscopía Raman, se ha empleado un láser a 488 nm y otro a 785 nm para la FL. Los datos obtenidos de estas técnicas se han analizado con WITec Project FIVE.

Estabilidad: Se han realizado dos estudios, ISOS-L-1 y ISOS-D-1 [19]. Las medidas de ambos se han hecho con el mismo equipo que las curvas J-V y se ha cronometrado el tiempo de cada medida. En el ISOS-L-1, se ha dejado la celda bajo iluminación constante y, a temperatura y atmósfera ambiente. En cambio, para ISOS-D-1, se han guardado las celdas en un cajón a atmósfera abierta y se ha medido la curva J-V varias veces durante el estudio. En ambos estudios se han registrado la temperatura y la humedad de la sala.

Análisis de datos: Los resultados se han analizado con OriginLab. Para los cálculos de T80, o bien se han ajustado las curvas de decaimiento a una función exponencial o

bien se han usado dos regresiones lineales para las dos pendientes de la curva. También se ha ajustado con la función Voigt el pico a  $1440\text{ cm}^{-1}$  de los espectros Raman y se ha usado la función línea base para corregir algunos espectros Raman.

ANOVA: El estudio estadístico de varianzas también se ha hecho con la funcionalidad ANOVA de OriginLab. Se ha calculado el valor de F con one-way ANOVA, usando la T80 en minutos como dato y los parámetros de fabricación (grosor capa activa, disolvente, estequiometría y encapsulado) como factor. El valor de significación usado es 0.05.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Selección del objeto de análisis

En este estudio se han medido 551 dispositivos diferentes, con diferentes combinaciones de D y A y de disolventes. De todas ellas, se ha optado por la combinación PTQ10:DTY6 para estudiar a fondo su estabilidad. En la [Figura 13](#) se encuentran resumidos los resultados de todos los dispositivos medidos. En los [apéndices 2.2](#) se separan los resultados de los dispositivos PTQ10:DTY6 por disolvente y estequiometría. Además, esta es la única combinación de materiales que se ha fabricado con diferentes estequiometrías. A continuación se explica por qué se ha decidido estudiar a fondo el sistema PTQ10:DTY6 con los disolventes OX y CB.

En primer lugar, se han probado los tres NFA con el polímero PM6 y con los disolventes CB y CF. Se ha descartado CF porque ha presentado baja eficiencia y alta complejidad de trabajo como consecuencia de su alta volatilidad. Además, CF es un fuerte contaminante, por lo que se han preferido OX y CB, dado que se recomienda el uso de unos menos perjudiciales para el medio ambiente [17,30,31].

En segundo lugar, hemos seleccionado el PTQ10 como polímero donante porque es económico y hay muy pocas referencias sobre su estabilidad. Por este motivo, se ha empezado a estudiar los dispositivos con el polímero PTQ10. Este presenta la ventaja de poder trabajar con mayor rango de grosores [26], lo que ha permitido observar con claridad si había una relación entre el grosor de la capa activa y la estabilidad del dispositivo. En este punto también se ha descartado BTP-eC9, ya que las eficiencias que se han obtenido son ligeramente inferiores que los otros dos NFA.

En tercer lugar, se ha rechazado a PTQ10:Y6 y preferido a PTQ10:DTY6, puesto que DTY6 ha mostrado mejor eficiencia y hay menos literatura que de Y6. Además, DTY6 ha sido diseñado para trabajar con disolventes no halogenados [28], que es mejor

medioambientalmente [17,30,31]. Por eso se ha introducido OX, un disolvente no halogenado.

Hasta aquí todos los sistemas tienen estequiometría D:A 1:1.5. Para el estudio de estabilidad con PTQ10:DTY6, se han probado diferentes estequiometrías (1:1.5, 1:1 y 1:0.5) (A2.2) y dos disolventes (OX y CB). En la Figura 13 se muestra la varianza de los principales parámetros fotovoltaicos de las distintas combinaciones D:A empleadas en este estudio. Como se observa, los dos dispositivos PTQ10:DTY6 1:1.5 con OX y CB han alcanzado eficiencias similares. Sin embargo, en los todos estudios de estabilidad, el sistema PTQ10:DTY6 OX ha resultado más estable y, por este motivo, se ha preferido estudiarlo con más detalle. La estequiometría 1:0.5 ha mostrado eficiencias muy bajas, por eso solo se han analizado los resultados obtenidos de los dispositivos de 1:1.5 y 1:1.

Aunque la investigación se centra en la estabilidad de los dispositivos, también se han alcanzado eficiencias altas, en torno al 10%. No obstante, estas han sido inferiores a las medidas realizadas con los mismos materiales por otras investigaciones, por ejemplo, en PM6:Y6 se ha reportado una PCE del 15.7 % y en PM6:DTY6 del 16.3 %<sup>7</sup> [9].

Tras precisar el objeto de análisis, se explican los estudios emprendidos en esta investigación con la combinación PTQ10:DTY6 para comprender detalladamente su estabilidad.

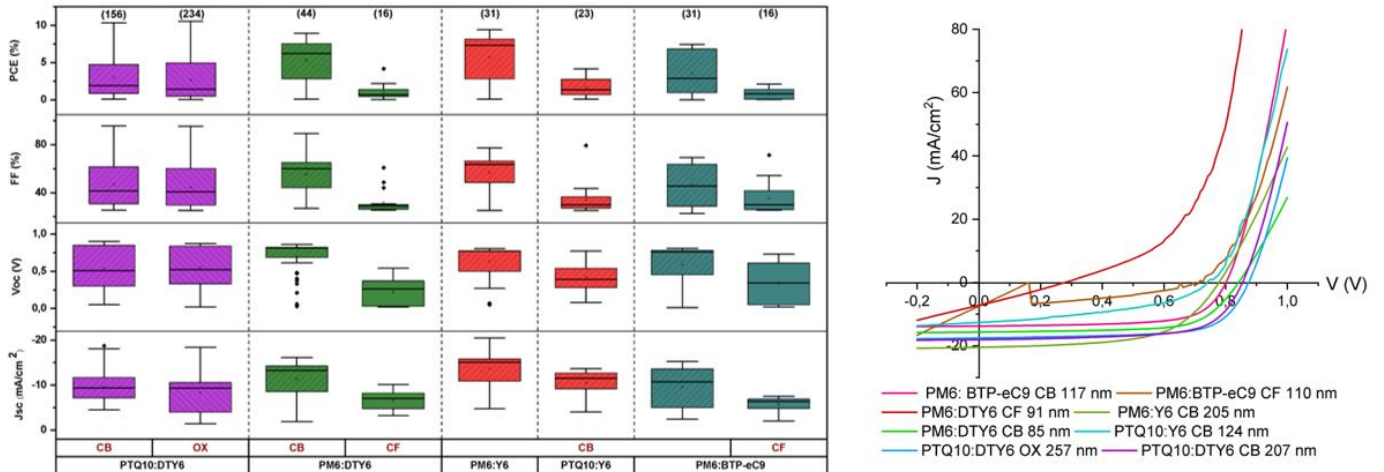


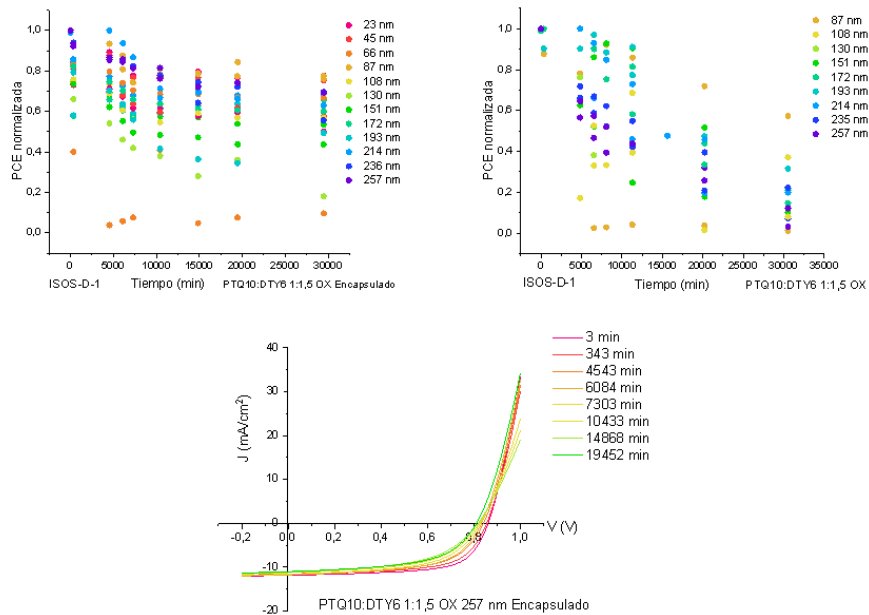
Figura 13 Resumen de todos los dispositivos caracterizados mediante curvas J-V con el simulador solar. Se han separado entre las diferentes combinaciones de D:A y los disolventes usados. En la parte superior del gráfico se muestra un número entre paréntesis que indica el número de dispositivos fabricados en cada combinación. Dentro de cada grupo, los dispositivos tienen diferentes grosores, entre 20 y 220 nm, lo que justifica que haya un rango de valores tan amplio. En el caso de PTQ10:DTY6 CB y OX, los dispositivos también tienen estequiometrías diferentes de D:A (1:1.5, 1:1, 1:0.5). A la derecha, la mejor curva J-V para cada sistema (estequiometría D:A es 1:1.5)

<sup>7</sup> Dispositivo fabricado con spin-coating

## 4.2 Estudio estadístico de las curvas de degradación

### 4.2.1 Degradación sin iluminación

El primer protocolo que se ha seguido para estudiar la degradación es ISOS-D-1 [19], en el que no se ilumina la celda solar. Se han preparado dos celdas PTQ10:DTY6 1:1.5 OX, una de las cuales se ha encapsulado. Ambos sistemas se han guardado en un cajón y se han caracterizado su degradación con el simulador solar durante 20 días. En la **Figura 14** se han representado las curvas de decaimiento para la PCE de ambos dispositivos y la variación de la curva J-V para un dispositivo. Además, se ha calculado las curvas de decaimiento de cada parámetro (**A2.3.1**). Con las curvas de decaimiento se ha cuantificado el parámetro T80 el cual se ha empleado para calcular el valor F del estudio ANOVA (**Tabla 1**). En la medida que el valor F aumenta, mayor importancia tiene cada parámetro de fabricación en la estabilidad del dispositivo. En los **apéndices 2.3.1** se adjuntan los valores T80 de cada dispositivo respecto el grosor de capa activa y las condiciones ambientales de cada medida.



**Figura 14** Curvas de decaimiento en el estudio ISOS-D-1. A la izquierda sistema encapsulado a la derecha sin encapsular. Abajo, variación con el tiempo de un dispositivo de la caracterización J-V del sistema encapsulado.

Parámetro	Grosor (sin encapsulado)	Grosor (con encapsulado)	Grosor (todas)	Encapsulado
PCE	1.5	1.0	0.74	2.1
$J_{sc}$	3.5	165.6*	0.64	9.4
$V_{oc}$	20.1	1.99	1.99	3.9
FF	0.80	7.6	0.96	16.7

**Tabla 1** Valor F calculado con el estudio ANOVA. \*Hay pocos datos porque no se han podido calcular todas las T80

Cada parámetro de la celda solar ha alcanzado valores de T80 muy dispares entre ellos. Wöpke et al., (2022) separa la degradación de los parámetros en diferentes causas. En su artículo argumenta que la disminución de  $J_{sc}$  se debe a la fotoexcitación del oxígeno que ha difundido a través del sistema; en cambio, la disminución de FF y  $V_{oc}$  son provocadas por procesos térmicos [32]. Entonces, como cada parámetro eléctrico (PCE,  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y FF) presenta una velocidad de degradación distinta; cada uno ellos se ha analizado independientemente.

Conviene enfatizar, que 18 de las T80 del parámetro  $J_{sc}$  del dispositivo encapsulado no se han podido calcular, porque el sistema no ha mostrado cambios en el tiempo (A2.3.1). La resistencia a la degradación de  $J_{sc}$  se explica por el encapsulado que evita la difusión de oxígeno y de agua en el sistema [33]. Además, la leve cantidad de oxígeno que estuviese en el sistema requeriría de luz para ser fotoexcitada y así degradarlo [11]. Como la degradación se ha conllevado a oscuras, la  $J_{sc}$  se ha podido mantener constante en el tiempo. Por ello, los resultados obtenidos corroboran la influencia del oxígeno en la  $J_{sc}$  [32] y la necesidad de la luz para iniciar la fotooxidación [11].

Respecto a la relación entre el grosor de la capa activa y la estabilidad del sistema, se constatan dos tendencias diferentes (Figura 14). Por un lado, los parámetros FF y  $V_{oc}$  son más estables a mayor grosor para los dispositivos encapsulados (Tabla 1: F=7.6; F=1.99 respectivamente). En cambio, para la PCE, F es igual a 1 (Tabla 1). Por consiguiente, no se aprecian diferencias significativas entre la estabilidad de los dispositivos con diferente grosor de capa activa.

Por otro lado, en los no encapsulados se observa que los dispositivos delgados son más estables (A2.3.1), como constata Pascual-San-José et al. (2019) [24]. De estos, la estabilidad del  $V_{oc}$  es el parámetro más afectado por el grosor de capa activa (Tabla 1: F=20.1), seguido de  $J_{sc}$  (F=3.5).

A pesar de los resultados obtenidos, estos son inconcluyentes abriendo una puerta a futuras investigaciones sobre la degradación sin iluminación. En el siguiente apartado se estudia la degradación con iluminación.

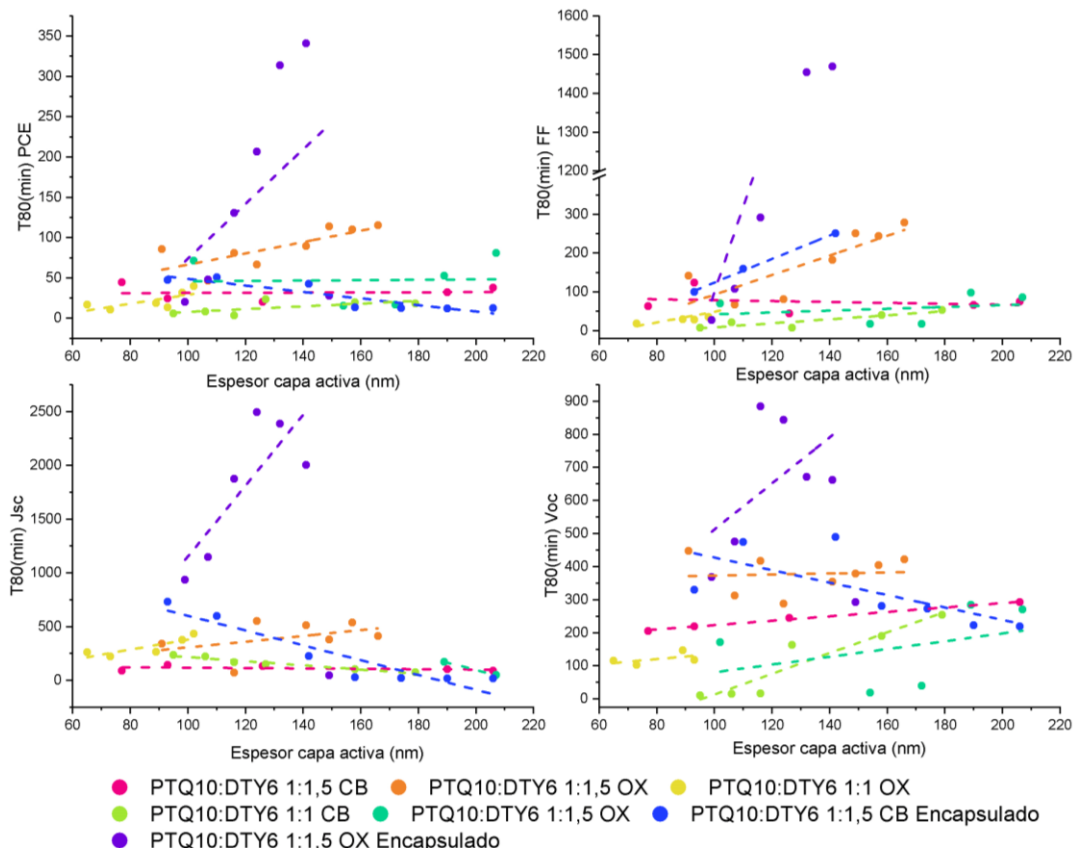
#### 4.2.2 Degradación con iluminación

Como segundo estudio se ha realizado la prueba ISOS-L-1 [19] mediante iluminación continua. A partir de este análisis, se ha calculado el parámetro nuevamente, el valor T80 en minutos para todos los dispositivos y se ha representado en la Figura 15 respecto al grosor de la capa activa. Los dispositivos medidos son PTQ10:DTY6 con dos estequiometrías 1:1.5 y 1:1 y dos disolventes OX y CB. En los apéndices 2.3.2 se

añaden las curvas de decaimiento para cada dispositivo y las condiciones ambientales de cada estudio (temperatura y humedad relativa).

En la **Figura 15** se muestran las regresiones lineales de cada sistema y el grosor de capa activa. Si la pendiente es positiva, el dispositivo es más estable a mayor grosor, y viceversa. Asimismo, conforme mayor es la pendiente, más importancia gana el espesor de la capa activa en la estabilidad del dispositivo (**A2.3.2**). Los datos obtenidos (parámetro T80) se han usado para calcular el valor F del estudio ANOVA (véase **Tabla 2** y **A2.3.2**).

La **Figura 15** expone que los dispositivos manufacturados con OX logran mayores T80 para todos los parámetros, encabezados por la estequiometría 1:1.5 y seguidos de 1:1. Esto se asocia con una mejor microestructura del dispositivo y más estabilidad en el tiempo. Por otro lado, los dispositivos con CB muestran T80 menores, de los cuales la estequiometría 1:1.5 es la más estable nuevamente. Finalmente, la T80 del FF del PTQ10:DTY6 1:1.5 OX encapsulado sobrepasa pronunciadamente a los demás valores, alcanzando los 1500 minutos.



**Figura 15** Gráficos del parámetro T80 para diferentes grosores

Parámetros	Grosor	Disolvente	Estequiometría	Encapsulado
PCE	2.6	8.4	6.1	4.5
$J_{sc}$	1.3	8.9	2.4	11.8
$V_{oc}$	1.6	3.9	15	19
FF	3.9	2.5	3.4	15.4

*Tabla 2* Parámetros  $F$  calculados con ANOVA para todas las celdas

El parámetro  $F$  del estudio ANOVA (Tabla 2 y A2.3.2) se correlaciona con las T80 (Figura 15), lo que confirma que la estabilidad está mayoritariamente influenciada por el disolvente y la estequiometría. Aun así, el encapsulado previene de la degradación evitando la difusión del agua y del oxígeno ambientales a la OSC [33]. Por consiguiente, el encapsulado permite ralentizar los procesos de degradación en todos los sistemas [24,33]. Además, se observa una relación entre el grosor de la capa activa y la estabilidad (Tabla 2:  $F=2.6$ ), aunque no es tan relevante como el disolvente ( $F=8.4$ ) o la estequiometría ( $F=6.1$ ).

Las diferencias entre los disolventes se deben a que este influye en la morfología del dispositivo [17]. En este caso, se observa que OX es más estable, por lo que se interpreta que este disolvente genera una morfología más estable en PTQ10:DTY6.

Pese a que Pascual-San-José et al. (2019) encuentra que los dispositivos más delgados aparentan ser más estables; su estudio se centra en otra combinación D:A, lo que justificaría que el mecanismo de degradación sea distinto [24]. Sin embargo, en esta investigación se constata que, generalmente, a mayor grosor de capa activa hay más estabilidad, porque las pendientes son positivas en su mayoría (Figura 15 y A2.3.2).

Cabe destacar que la  $J_{sc}$  muestra una tendencia diferente a los otros parámetros, ya que varios sistemas presentan una pendiente negativa (Figura 15 y A2.3.2). Para  $J_{sc}$ , es el encapsulado lo que interfiere principalmente en la estabilidad, dado que manifiesta los valores  $F$  más elevados de hasta 11.8 (Tabla 2). La razón se encuentra en que el encapsulado previene de la fotooxidación producida por la difusión de agua y oxígeno [11,34]; puesto que esta reacción es el principal mecanismo de degradación de la  $J_{sc}$  [32]. Por añadidura, el disolvente juega nuevamente un papel crucial en la estabilidad, con un valor de  $F$  de 8.9.

Respecto a  $V_{oc}$  (Tabla 2), el encapsulado también presenta las medias más dispares ( $F=19$ ) y, a diferencia de la  $J_{sc}$ , la estequiometría es más relevante que el disolvente ( $F=15$  y  $F=3.9$  respectivamente). En el FF (Tabla 2), el encapsulado es lo primordial ( $F=15.4$ ) y los otros tres parámetros afectan similarmente a la estabilidad ( $F<4$ ). Wöpke et al., (2022) interpreta que las pérdidas de  $V_{oc}$  y FF son independientes del oxígeno y se relacionan con el aumento de los procesos no radiativos y de pérdidas



en el transporte de cargas [32]. Sin embargo, en esta investigación, la combinación PTQ10:DTY6 se ve principalmente afectada por el encapsulado el cual se asocia a la disminución de la difusión de oxígeno y agua en el sistema [33]. Por consiguiente, ambas moléculas no se pueden disociar de la degradación de  $V_{oc}$  y FF.

En conclusión, como todos los parámetros afectan en cierto grado, la selección del disolvente y de la estequiometría adecuada para cada D:A es esencial para optimizar la fabricación; así como encontrar el espesor óptimo de la capa activa. A continuación, se profundiza en las técnicas de caracterización usadas para interpretar los cambios químico-físicos producidos por la degradación.

### 4.3 Caracterización de la degradación

#### 4.3.1 Absorción en el rango UV-vis

La primera caracterización busca comprobar cómo varía la absorción de luz en el rango UV-vis tras 60 minutos de iluminación continua con la ISOS-L-1 [19]. En la [Figura 16](#) se muestran los espectros de absorción del dispositivo PTQ10:DTY6 1:1.5 OX fresco y degradado. Los máximos de absorción a 560 nm y a 605 nm corresponden con el polímero PTQ10 [26] y el pico en 803 nm con el NFA DTY6 [28]. En los [apéndices 2.4](#) se adjunta la variación de absorción para cada grosor.

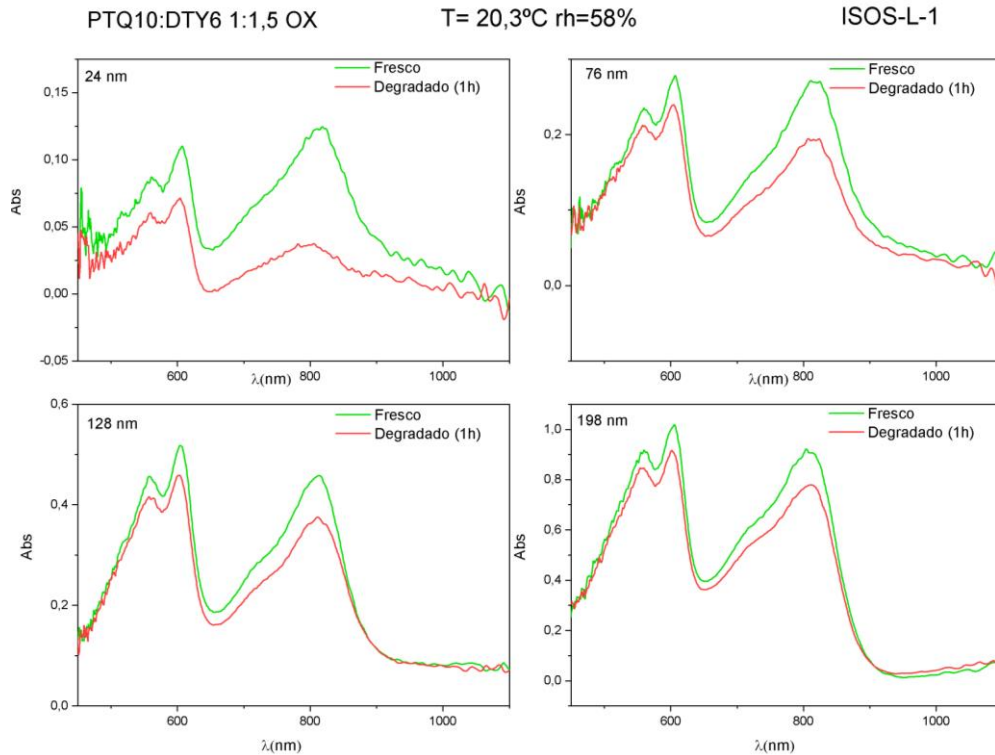
Tras someter los dispositivos a una hora de iluminación, se presencia una bajada en la absorción de ambos materiales. Este fenómeno se asocia con el *photobleaching* provocado por la difusión del oxígeno en el dispositivo. Esta molécula rompe el sistema  $\pi$ -conjugado de las moléculas de la capa activa disminuyendo absorción de los SC orgánicos [35].

Varios estudios hablan de la formación de radicales de oxígeno y oxígeno excitado,  $O_2^-$  [35,36] y  $^1O_2$  [11,35,36]. El oxígeno es excitado desde el estado triplete de las moléculas fotoactivas hasta el primer estado singlete excitado [11,35]. Además, los defectos relacionados con las vacantes de oxígeno en el electrodo ZnO capturan electrones y hueco [34,36], estos últimos reaccionan con el agua adsorbida en la superficie formando radicales hidroxilos ( $OH^\cdot$ ) que dañan la celda [11,34,36]. Esta reacción ocurre con radiación UV, porque tiene la energía suficiente para excitar los electrones de ZnO de la banda de valencia a la de conducción e iniciar la reacción redox [34].

Por último, los dispositivos delgados sufren más degradación que los gruesos. Entonces se propone que los dispositivos delgados tienen una mayor ratio de superficie entre volumen de capa activa para ser atacados por el oxígeno y, por ello, muestran más pérdidas de absorción. Además, el pico correspondiente a DTY6 varía más que el



de PTQ10, indicando que el polímero D es más estable a la fotooxidación. Asimismo, se ha visto en otros NFA que la oxidación del enlace vinilo es una de las vías más comunes de esta reacción [34].



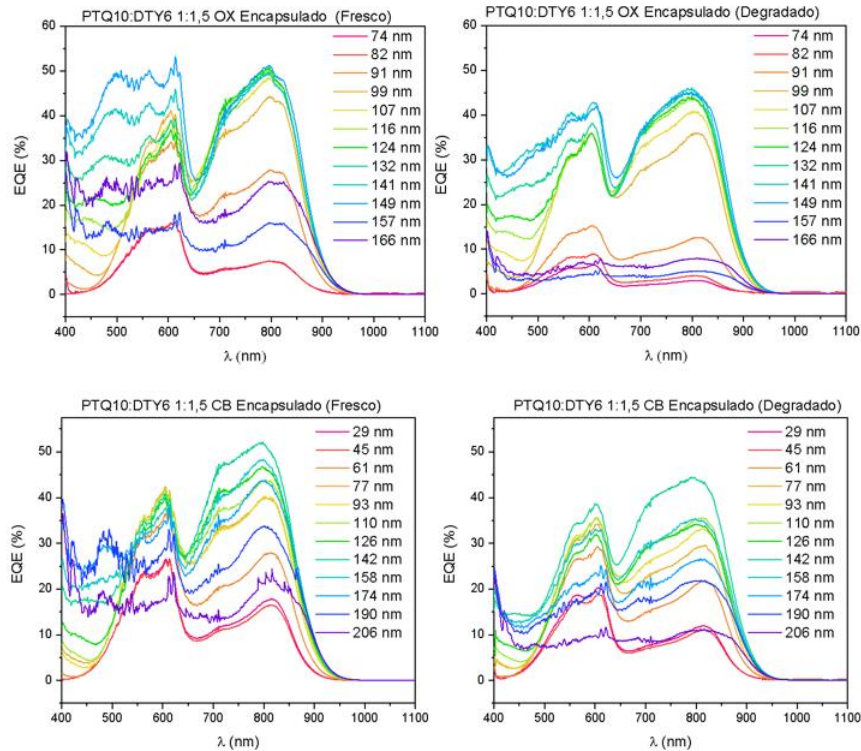
*Figura 16* Espectros de absorción del sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 OX con diferentes grosores de capa activa. En verde el dispositivo fresco y en rojo el degradado

### 4.3.2 Eficiencia cuántica externa (EQE)

Para esclarecer las diferencias entre la degradación de los dispositivos con OX y CB se han caracterizado mediante la eficiencia cuántica externa (EQE) la cual permite medir cuánta corriente se extrae por cada fotón absorbido en cada longitud de onda. En esta investigación, se han cuantificado las EQE de dos sistemas encapsulados diferentes (PTQ10:DTY6 1:1.5 OX y PTQ10:DTY6 1:1.5 CB). Acto seguido, ambos sistemas se han sometido a iluminación constante durante tres horas, siguiendo el protocolo ISOS-L-1 [19]. Finalmente, se han medido nuevamente las EQE de ambos posdegradación. En la *Figura 17* se representan los resultados de las EQE de los dispositivos frescos y degradados.

Los dos máximos de EQE se sitúan alrededor de 600 nm y 800 nm correspondiendo a PTQ10 [26] y DTY6 [28], respectivamente. Ambos máximos coinciden con los espectros de absorción. Tanto en los dispositivos con OX como con CB, se observa que no todos los grosores presentan los dos máximos con un valor similar. Dado que la generación de cargas puede producirse por la excitación del D o del A [13], se deduce que los dos procesos no favorecen igual la extracción de cargas en todos los

dispositivos. En la **Figura 17** se puede observar que en las capas activas más delgadas el polímero PTQ10 tiene una EQE mayor. Conforme aumenta el grosor, las EQE se equiparan. A partir de un grosor determinado (100 nm para OX y 80 nm para CB), el NFA DTY6 tiene una EQE mayor (A2.5).



**Figura 17** Gráficos EQE a diferentes grosores de capa activa para el sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 OX (arriba) y PTQ10:DTY6 1:1.5 CB (abajo). A la izquierda se representa la EQE del dispositivo fresco y a la derecha la del dispositivo degradado

Finalmente, los dispositivos más gruesos obtienen EQE más bajas, alrededor del 20-30% (**Figura 17**). Esto se explica por una mayor recombinación de cargas resultado del aumento de la distancia de colección [9]. Los valores de EQE máximos de ambos dispositivos son similares, alrededor del 50%. Por consiguiente, se confirma que PTQ10:DTY6 1:1.5 OX y PTQ10:DTY6 1:1.5 CB tienen una eficiencia inicial similar, como se muestra en la **Figura 13**.

En el caso de OX, el pico de DTY6 presenta una disminución mayor de la EQE que el de PTQ10, aunque estas pérdidas son más sutiles que en la absorción. Los valores en los extremos exponen una bajada más pronunciada, lo que sugiere que se han encapsulado incorrectamente conllevando una mayor degradación. En cuanto al resto de dispositivos, estos muestran unas pérdidas similares (5-12%, A2.5), por lo que no se aprecia ninguna tendencia causada por el grosor. La degradación de estos dispositivos se debe generalmente a la iluminación y a los cambios en la morfología, ya que están encapsulados. El valor F de PCE respecto el grosor de los sistemas encapsulados es

de 1.4 (A2.3.2); lo que indica que el grosor influye en la estabilidad, pero que los valores de la T80 no se alejan significativamente entre sí.

En el caso del CB, se observan más pérdidas, sobre todo en los dispositivos más gruesos. En este caso, se percibe nuevamente una mayor degradación del NFA. Este fenómeno indica que el NFA sufre tanto más reacciones de fotooxidación en el sistema  $\pi$ -conjugado como otros posibles mecanismos de degradación. En consecuencia, esto disminuiría fuertemente su EQE.

Finalmente, la diferencia entre el valor inicial y el final de la EQE es mayor en el dispositivo con CB. Esto señala que los dispositivos con OX son más estables y que el NFA es el material que más degradación experimenta, cosa que se ha constatado a lo largo de la investigación.

La degradación de los dispositivos podría deberse a la reacción fotocatalítica producida en la interfase entre el NFA y el ZnO. Esta reacción se inicia con el agua adsorbida en la superficie [11,34,36], como se ha explicado previamente. Esto se ha observado en atmósfera de nitrógeno con un NFA diferente debido a que en el dispositivo puede haber agua durante la fabricación [37]. Por añadidura, la degradación del sistema también se produce por el aumento de procesos no radiativos y de resistencias provocados por la iluminación [20,32]. Además, la iluminación provoca cambios en la morfología de los dispositivos [20,38].

#### 4.3.3 Fotoluminiscencia (FL)

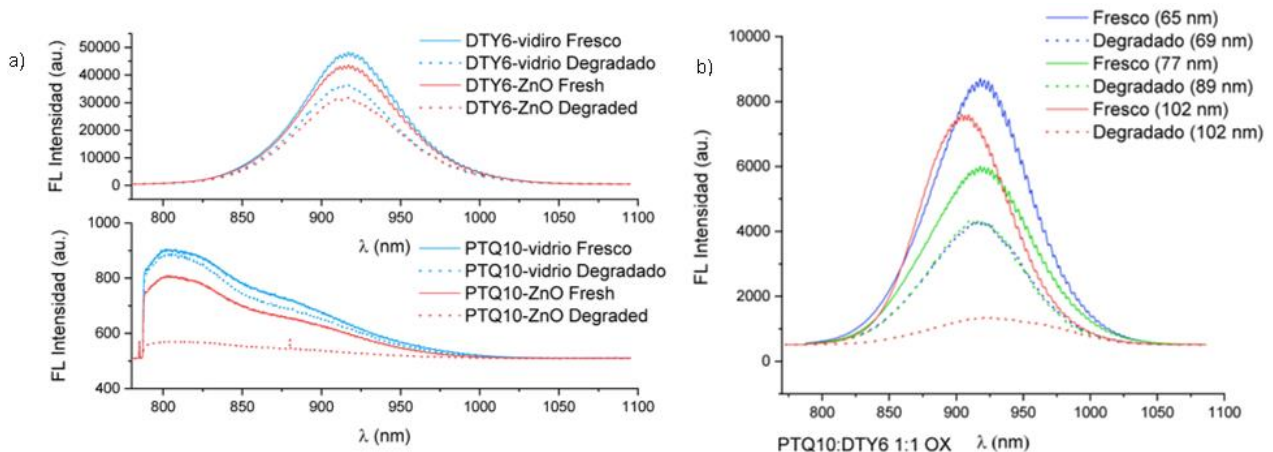
Algunos dispositivos se han caracterizado con la espectroscopía de fotoluminiscencia, con el objetivo de aportar información sobre la degradación de los dispositivos. El primer estudio busca determinar la influencia del ZnO en la degradación de los SC orgánicos. Para ello, se ha depositado ZnO en el centro de un vidrio portaobjetos. A continuación, se ha imprimido el donante PTQ10 en una mitad del portaobjetos y el aceptor DTY6 en la otra. Como resultado, se diferencian cuatro regiones: PTQ10 en vidrio, PTQ10 en ZnO, DTY6 en ZnO y DTY6 en vidrio (A2.6). Seguidamente, se ha medido la fotoluminiscencia en cada región y se ha degradado durante 180 minutos bajo iluminación del simulador solar. Trascurridas las tres horas, se cuantificó nuevamente la FL.

En la Figura 18a se representan los espectros de este experimento. En ambos materiales, la fotoluminiscencia es ligeramente mayor para el material sobre vidrio pre y posdegradación. Asimismo, la intensidad de radiación que DTY6 emite es mayor que la de PTQ10 para excitación a 785 nm (los grosores son similares). Tras ser degradados, todos los sistemas han disminuido la intensidad de FL, porque se han incrementado los procesos no radiativos [32] debido a la rotura del sistema  $\pi$ -conjugado [39]. En el caso

de DTY6, ZnO no provoca mayor degradación que el material sobre el vidrio, ya que su pérdida de emisión es similar. En cambio, en el caso de PTQ10, la diferencia es significativa; puesto que el polímero depositado sobre ZnO emite considerablemente menos una vez degradado. Esto apunta que el electrodo ZnO repercute negativamente sobre la capa activa, sobre todo en PTQ10, y sus causas se explican por la formación de radicales hidroxilo en la interfase con el electrodo [11,34,36].

Para comprobar si este fenómeno también ocurren la mezcla — la parte más relevante para la celda solar orgánica—, se ha fabricado el sistema PTQ10:DTY6 1:1 OX y se ha medido la fotoluminiscencia a diferentes grosores<sup>8</sup> (65-69, 77-89 y 102 nm; **Figura 18b**). Acto seguido, se ha degradado bajo iluminación durante 3 horas y se ha repetido la medida en los mismos intervalos de grosor.

En la **Figura 18b**, los máximos corresponden solo a DTY6, porque emiten con más intensidad que PTQ10 cuando se excita a 785 nm. Además, los sistemas degradados muestran nuevamente menos radiación que los frescos, debido al aumento de los procesos no radiativos [32]. Este incremento se explica porque la degradación del sistema forma defectos químicos que atrapan el electrón y el hueco, lo que genera una relajación no radiativa [32]. Estos resultados se repiten para el sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 CB (**A2.6**).



**Figura 18 a)** Espectros de fotoluminiscencia de DTY6 (arriba) y PTQ10 (abajo). En azul se representa el material depositado sobre un vidrio y en rojo el depositado sobre ZnO. La línea continua es el material fresco y la línea de puntos el material degradado **b)** Fotoluminiscencia del sistema PTQ10:DTY6 1:1 OX a diferentes grosores. La línea continua constituye los dispositivos frescos y la línea de puntos los dispositivos degradados

<sup>8</sup> La medida presenta un error experimental. Durante el proceso, con la medida posdegradación, se ha cuantificado un dispositivo de grosor ligeramente mayor. Sin embargo, dado que la diferencia entre ambos grosores no es significativa y se han considerado como el mismo dispositivo. Por ello, se presentan como 65-69 nm y 77-89 nm en esta investigación.

#### 4.3.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es usada regularmente para estudiar los cambios estructurales de las moléculas y de los polímeros, ya que nos permite medir los cambios en los modos de vibración [39,40,41]. Por este motivo, también ha sido implementada en esta investigación. Primero, se ha caracterizado por separado el espectro del donante (PTQ10) y el del aceptor (DTY6) tras ser depositados en un portaobjetos (A2.7). Ambos espectros quedan solapados en la misma región; pero, como el de PTQ10 es más intenso para excitación a 488 nm, los picos de DTY6 son difíciles de discernir.

Segundo, se ha medido el espectro Raman y se ha normalizado para el sistema PTQ10:DTY6 1:1 OX fresco y degradado con diferentes grosores de capa activa<sup>9</sup> (A2.7). Los modos de vibración que se observan corresponden con el polímero PTQ10. Wang et al. (2023) comprueban que PTQ10 es más estable que otros polímeros, por ejemplo PM6 [40]. Asimismo, en su estudio solo observa cambios en el modo de vibración a  $1.575\text{ cm}^{-1}$  [40]. Los resultados de esta investigación son similares, aunque también se aprecian variaciones en otros picos. Cabe destacar que la intensidad absoluta de algunos picos ha aumentado en varios dispositivos, hecho que también se ha constatado en investigaciones previas y se ha asociado con la aparición de productos degradados [41].

Una variación en la posición de los picos correspondientes a los dobles enlaces indica un cambio en la estructura cristalina del polímero [42,43]. Además, la cristalinidad de los SC orgánicos es crucial, ya que produce mayores  $J_{sc}$  [42,43].

En la Figura 19 se representa el máximo a  $1440\text{ cm}^{-1}$  del espectro Raman para PTQ10 y el dispositivo PTQ10:DTY6 1:1 OX antes y después de ser degradado. Además, se ha representado el ajuste a la función *voigt* de cada pico para observar mejor los posibles cambios en la posición de la vibración. En esta gráfica se observa que la posición del pico se desplaza  $5\text{ cm}^{-1}$  al mezclar PTQ10 con DTY6, lo que indica que PTQ10 sufre cambios en su cristalinidad debido a la presencia de DTY6 [42]. Este fenómeno también se constata a distintos grosores de capa activa (A2.7). Por otro lado, la posición del dispositivo degradado no ha sufrido grandes variaciones respecto al dispositivo fresco. En cambio, se observa una disminución del ancho a la mitad de la campana ( $10.1\text{ cm}^{-1}$  el dispositivo fresco y  $6.6\text{ cm}^{-1}$  el degradado). Esto se relaciona con un aumento de la cristalinidad del polímero [42,43]. Este fenómeno sugiere que la capa activa se está segregando. Los resultados de los otros dos dispositivos medidos varían ligeramente de los anteriores (A2.7). Para el dispositivo con 65-69 nm de capa activa no

---

<sup>9</sup> Ibid. 8



se observa la disminución del ancho del pico. Por contraste con el de 77-89 nm de capa activa, la disminución del ancho de pico es menor, pero el cambio no es tan pronunciado como en el primer caso (A2.7:  $8.3 \text{ cm}^{-1}$  el dispositivo fresco y el degradado  $7.6 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto sugiere que la segregación de fases es menor en los dispositivos más delgados.

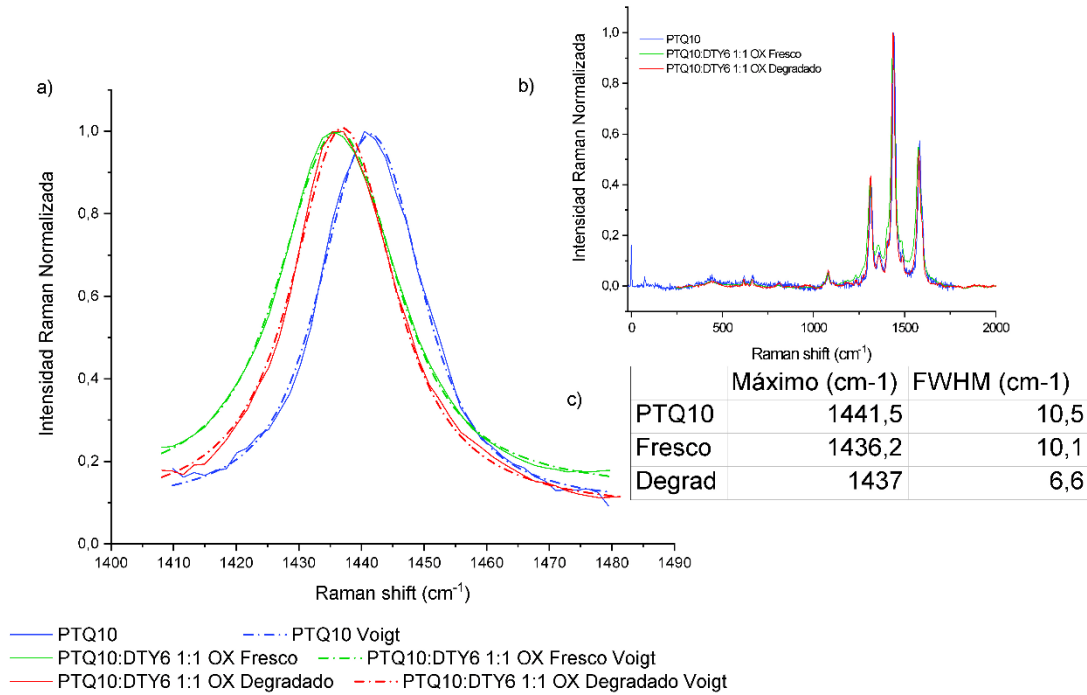


Figura 19 a) Máximos a  $1440 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros Raman (medido a  $488 \text{ nm}$ ) del polímero PTQ10 y el dispositivo PTQ10:DTY6 1:1.5 OX  $102 \text{ nm}$ . También se representan los ajustes de cada pico a una función Voigt b) Espectro Raman completo de PTQ10 y el dispositivo, fresco y degradado (medido a  $488 \text{ nm}$ ) c)Tabla con el ancho a la mitad de la altura de la función Voigt (FWHM) y la posición del pico

#### 4.3.5 Segregación

Los cambios en la morfología de la capa, como la formación de agregados [38] o el aumento del desorden de la capa [32], es otra de las causas principales de la degradación [20,32,38]. Para comprobar si ha ocurrido en esta investigación, se ha medido la intensidad de la vibración a  $1581 \text{ cm}^{-1}$  (pico de PTQ10) de una región del mismo grosor ( $121 \text{ nm}$ ) en un dispositivo fresco y en uno degradado. El sistema es PTQ10:DTY6 1:1.5 CB. En la [apéndices 2.8](#) se aprecia que la distribución de intensidad del dispositivo fresco es más homogénea que en la del degradado. Este hecho revela que la capa activa se está segregando, lo que produce una peor extracción de cargas y una reducción de la eficiencia [32,38]. La razón se encuentra en que el excitón debe recorrer más distancia hasta la interfase, favoreciendo la recombinación de las cargas. Además, se ha repetido el experimento siguiendo la FL a  $919 \text{ nm}$  (emisión de DTY6; [A.2.8](#)) y los resultados son equiparables. Por falta de tiempo, no se ha podido comprobar

si la segregación de la capa activa es similar para el disolvente OX, lo que abre el paso a nuevas investigaciones.

## 5. Conclusiones

En este trabajo se han estudiado la estabilidad y las posibles causas de degradación de las OSC PTQ10:DTY6, considerando el grosor de la capa activa, el disolvente, la estequiometría y el encapsulado.

A partir del estudio ANOVA, se concluye que la selección adecuada del disolvente y de la estequiometría son los parámetros clave en la estabilidad del dispositivo. Además, el encapsulado alarga la vida media de los dispositivos y los dispositivos más gruesos son más estables generalmente.

A través de las técnicas de caracterización, se determina que la degradación ocurre principalmente por la difusión del oxígeno y por la rotura del sistema conjugado; puesto que disminuye la absorción en la región UV-vis. Asimismo, la emisión de FL se reduce, porque aumentan los procesos no radiativos provocados por la fotooxidación.

Con las caracterizaciones EQE y la absorción UV-vis, se establece que polímero PTQ10 es más estable que el NFA DTY6. Además, los resultados de las EQE determinan que los procesos de degradación son similares para todos los grosores de la capa activa, siempre que no estén relacionados con la difusión del oxígeno.

La espectroscopía Raman infiere que los cambios en las vibraciones de los dispositivos degradados se deben a la segregación de la capa activa. Al estudiar un área determinada del pico del espectro con esta técnica, también se constata que la capa activa se segrega. Asimismo, la FL en la misma área corrobora lo anterior.

En definitiva, esta investigación ha cumplido exitosamente con los objetivos que se había propuesto, descubriendo que los parámetros de fabricación son determinantes en la estabilidad de las OSC y algunas causas de la degradación. Con todo, la corta duración del estudio deja preguntas abiertas, como cuantificar cuál es el principal proceso de degradación.

## 6. Bibliografía

[1] Siegmund, P.; Abermann, J.; Baddour, O.; Sparrow, M.; Nitu, R.; Tarasova, O.; Canadell, P.; Cazenave, A.; Derksen, C.; Mudryk, L.; et al. *World Meteorological Organization (WMO)*, 2020 [https://library.wmo.int/doc\\_num.php?explnum\\_id=10251](https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=10251) (consultat 23/10/2022)

[2] United Nations Sustainable. Energy- United Nations Sustainable Development Development. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/> (consultat 21/10/2022)

- [3] *Energy Production and Consumption*. Our World in Data, s. f. <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption> (accedido el 20/06/2023).
- [4] Our World in Data. Renewable Energy. <https://ourworldindata.org/renewable-energy#howmuch-of-our-primary-energy-comes-from-renewables> (consultat 21/10/2022)
- [5] Haegel, N. M.; Verlinden, P.; Victoria, M.; Altermatt, P.; Atwater, H.; Barnes, T.; Breyer, C.; Case, C.; De Wolf, S.; Deline, C.; et al. *Science* **2023**, 380 (6640), 39–42. DOI: 10.1126/science.adf6957
- [6] Riede, M.; Spoltore, D.; Leo, K. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2002653. DOI: 10.1002/aenm.202002653
- [7] Kabir, E.; Kumar, P.; Kumar, S.; Adelodun, A. A. ; Kim, K.-H. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, 82, 894–900. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.094
- [8] Li, Y.; Huang, X.; Sheriff, H. K. M.; Forrest, S. R. *Nat. Rev. Mater.* **2022**. DOI: 10.1038/s41578-022-00514-0
- [9] Zhang, G.; Lin, F. R.; Qi, F.; Heumüller, T.; Distler, A.; Egelhaaf, H.-J.; Li, N.; Chow, P. C. Y.; Brabec, C. J.; Jen, A. K. Y.; et al. *Chem. Rev.* **2022**. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00955
- [10] Fu, J.; Fong, P. W. K.; Liu, H.; Huang, C.-S.; Lu, X.; Lu, S.; Abdelsamie, M.; Kodalle, T.; *Nat. Commun.* **2023**, 14 (1). DOI: 10.1038/s41467-023-37526-5
- [11] Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2008**, 92 (7), 686–714. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.01.005
- [12] Tong, Y.; Xiao, Z.; Du, X.; Zuo, C.; Li, Y.; Lv, M.; Yuan, Y.; Yi, C.; Hao, F.; Hua, Y.; et al. *Sci. China: Chem.* **2020**, 63 (6), 758–765. DOI: 10.1007/s11426-020-9726-0
- [13] Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38 (12), 1929–1940. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001
- [14] Watkins, P. K.; Walker, A. B.; Verschoor, G. L. B.. *Nano Lett.* **2005**, 5 (9), 1814–1818. DOI: 10.1021/nl051098o
- [15] Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2009**, 93 (4), 394–412. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004
- [16] Zhao, H.; Zhang, L.; Naveed, H. B.; Lin, B.; Zhao, B.; Zhou, K.; Gao, C.; Zhang, C.; Wang, C.; Ma, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, 11 (45), 42392–42402. DOI: 10.1021/acsami.9b12522
- [17] Huang, Y.; Luscombe, C. K.; *Chem. Rec.* **2019**, 19, 1039. DOI: 10.1002/tcr.201800145
- [18] Sánchez-Díaz, A.; Rodríguez-Martínez, X.; Córcoles-Guija, L.; Mora-Martín, G.; Campoy-Quiles, M. *Solar Cells. Adv. Electron. Mater.* **2018**, 4 (10), 1700477. DOI: 10.1002/aelm.201700477
- [19] Reese, M. O. ; Gevorgyan, S. A. ; Jørgensen, M.; Bundgaard, E.; Kurtz, S. R. ; Ginley, D. S. ; Olson, D. C. ; Lloyd, M. T. ; Morvillo, P.; Katz, E. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2011**, 95, 5, 1253-1267. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.01.036.
- [20] Zhao, Y.; Wu, Z.; Liu, X.; Zhong, Z.; Zhu, R.; Yu, J. J. *Mater. Chem. C.* **2021**, 9, 13972. DOI: 10.1039/d1tc03655f
- [21] Al-Ahmad, A.; Vaughan, B.; Holdsworth, J.; Belcher, W.; Zhou, X.; Dastoor, P. *Coatings.* **2022**, 12, 1071. DOI: 10.3390/coatings12081071
- [22] Liang, Y.; Zhang, D.; Wu, Z.; Jia, T.; Lüer, L.; Tang, H.; Hong, L.; Zhang, J.; Zhang, K.; Brabec, C. J.; et al. *Nat. Energy* **2022**. DOI: 10.1038/s41560-022-01155-x
- [23] Peters, C. H.; Sachs-Quintana, I. T.; Mateker, W. R.; Heumueller, T.; Rivnay, J.; Noriega, R.; Bailey, Z. M.; Hoke, E. T.; Salleo, A.; McGehee, M. D. *Adv. Mater.* **2011**, 24 (5), 663–668. DOI: 10.1002/adma.201103010
- [24] Pascual-San-José, E.; Rodríguez-Martínez, X.; Adel-Abdelaleim, R.; Stella, M.; Martínez-Ferrero, E.; Campoy-Quiles, M. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (35), 20369–20382. DOI: 10.1039/c9ta07361b



- [25] Zhang, M.; Guo, X.; Ma, W.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (31), 4655–4660. DOI: 10.1002/adma.201502110
- [26] Sun, C.; Pan, F.; Bin, H.; Zhang, J.; Xue, L.; Qiu, B.; Wei, Z.; Zhang, Z.-G.; Li, Y. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1). DOI: 10.1038/s41467-018-03207-x
- [27] Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A.; et al. *Joule* **2019**, *3* (4), 1140–1151. DOI: 10.1016/j.joule.2019.01.004
- [28] Dong, S.; Jia, T.; Zhang, K.; Jing, J.; Huang, F. *Joule* **2020**, *4* (9), 2004–2016. DOI: 10.1016/j.joule.2020.07.028
- [29] Cui, Y.; Yao, H.; Zhang, J.; Xian, K.; Zhang, T.; Hong, L.; Wang, Y.; Xu, Y.; Ma, K.; An, C.; et al. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (19), 1908205. DOI: 10.1002/adma.201908205
- [30] Anastas, P.; Eghbali, N. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312. DOI: 10.1039/b918763b
- [31] Campana, F.; Kim, C.; Marrocchi, A.; Vaccaro, L. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (43), 15027–15047. DOI: 10.1039/d0tc03610b
- [32] Wöpke, C.; Göhler, C.; Saladina, M.; Du, X.; Nian, L.; Greve, C.; Zhu, C.; Yallum, K. M.; Hofstetter, Y. J.; Becker-Koch, D.; et al. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1). DOI: 10.1038/s41467-022-31326-z
- [33] Seethamraju, S.; Ramamurthy, P. C.; Madras, G. Encapsulation for Improving the Efficiencies of Solar Cells *Materials and Processes for Solar Fuel Production*; Viswanathan, B., Subramanian, V., Lee, J. S., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2014, Cap. 2, p. 23-40. DOI: 10.1007/978-1-4939-1628-3
- [34] Jiang, P.; Hu, L.; Sun, L.; Li, Z.; Han, H.; Zhou, Y. *Chem. Sci.* **2022**. DOI: 10.1039/d1sc07269b
- [35] Sudakov, I.; Van Landeghem, M.; Lenaerts, R.; Maes, W.; Van Doorslaer, S.; Goovaerts, E. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (46), 2002095. DOI: 10.1002/aenm.202002095
- [36] Liu, H.; Li, Y.; Xu, S.; Zhou, Y.; Li, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2106735. DOI: 10.1002/adfm.202106735
- [37] Park, S.; Son, H. J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (45), 25830–25837. DOI: 10.1039/c9ta07417a
- [38] Jeong, J.; Seo, J.; Nam, S.; Han, H.; Kim, H.; Anthopoulos, T. D.; Bradley, D. D.; Kim, Y. *Adv. Sci.* **2016**, *3*. DOI: 10.1002/advs.201500269
- [39] Ciammaruchi, L.; Zapata-Arteaga, O.; Gutiérrez-Fernández, E.; Martin, J.; Campoy-Quiles, M. *Mater. Adv.* **2020**, *1* (8), 2846–2861. DOI: 10.1039/d0ma00458h
- [40] Wang, Y.; Luke, J.; Privitera, A.; Rolland, N.; Labanti, C.; Londi, G.; Lemaire, V.; Toolan, D. T. W.; Sneyd, A. J.; Jeong, S.; et al. *Joule* **2023**, *7* (4), 810–829. DOI: 10.1016/j.joule.2023.03.002
- [41] Clarke, A. J.; Luke, J.; Meitzner, R.; Wu, J.; Wang, Y.; Lee, H. K. H.; Speller, E. M.; Bristow, H.; Cha, H.; Newman, M. J.; et al. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, 100498. DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.10049
- [42] Razzell-Hollis, J.; Tsoi, W. C.; Kim, J.-S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (39), 6235. DOI: 10.1039/c3tc31245c
- [43] Tsoi, W. C.; James, D. T.; Kim, J. S.; Nicholson, P. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (25), 9834–9843. DOI: 10.1021/ja201310

## Anexo 1. Seguridad

En primer lugar, los equipos de protección individual (EPI) son obligatorios. En esta investigación, las medidas de protección básica han sido la bata y las gafas de laboratorio. Además, se han usado guantes durante toda la preparación del dispositivo, ya que se han usado disolventes peligrosos. Asimismo, durante la caracterización de la celda solar, algunos estudios se han realizado bajo un simulador solar. Para ello, hay que usar gafas de sol para evitar posibles daños en los ojos.

Por otro lado, las sustancias más peligrosas y nocivas que se han usado en este trabajo han sido los disolventes orgánicos (cloroformo, orto-xileno, clorobenceno y tolueno). Estos se usan para la disolución del material fotoactivo y la impresión. Este paso de la preparación del dispositivo se hace en caja seca (bajo atmósfera de nitrógeno), para prevenir de la posible inhalación de sustancias tóxicas. Además, se deben usar guantes debajo de los propios de la caja seca y encima para proteger los originales de la máquina.

El proceso de mayor contacto con la sustancia es la introducción de más disolvente dentro de la caja seca. Estos se almacenan en un armario especializado, del cual se coge una pequeña proporción en un vial y se transporta al interior de la caja seca. Este proceso se debe hacer siempre bajo la campana extractora de gases para evitar cualquier posible inhalación de gases tóxicos, así como llevar siempre la EPI puesta. Antes de usar la campana, hay que asegurarse de que esté encendida y recogida para poder colocar dentro los recipientes con los líquidos. Cabe destacar que trabajar en el borde de la campana es igual de peligroso que trabajar fuera de ella, ya que no aspira los gases adecuadamente a esa distancia.

## Anexo 2. Información complementaria

### A2.1. Instrumentación

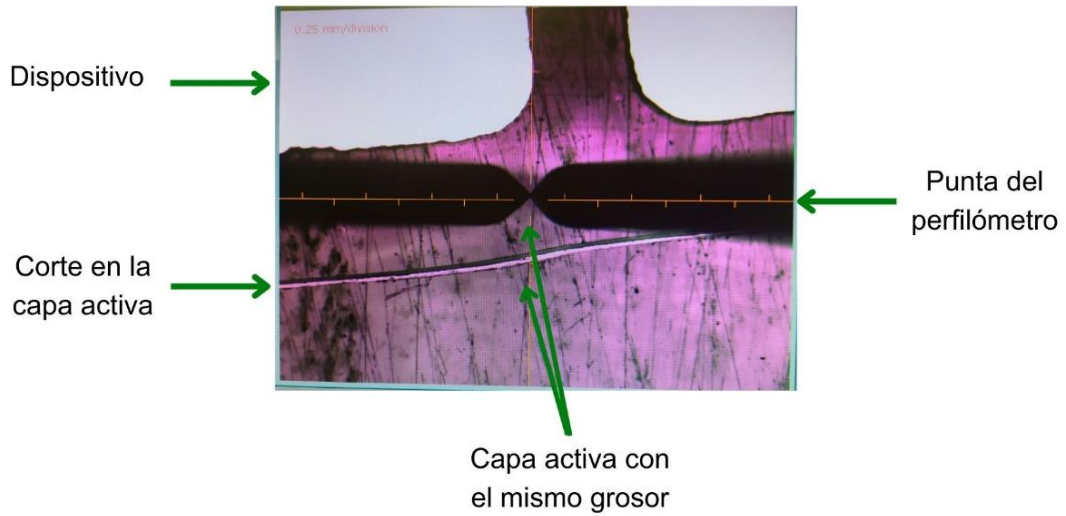


Figura 20 Esquema de la medida del grosor de la capa activa con el perfilómetro

### A2.2. Selección del objeto de análisis

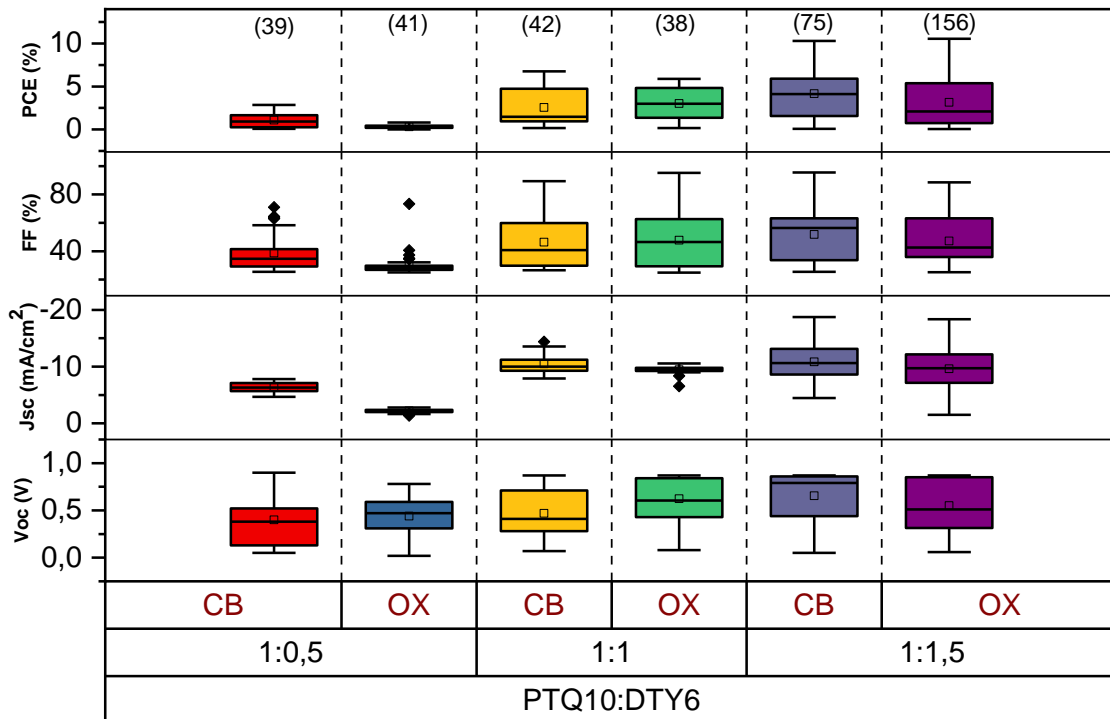


Figura 21 Resumen de todos los dispositivos PTQ10:DTY6 medidos mediante caracterización J-V con el simulador solar. Los dispositivos están separados por disolvente y por estequiometría. No se ha separado por grosor de la capa activa (20-220 nm)

## A2.3. Estudios de la degradación

### A2.3.2. Degradación sin iluminación

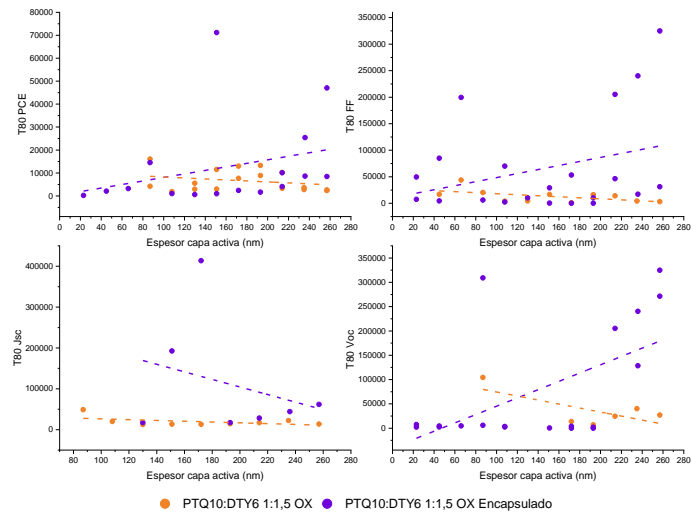


Figura 22 Representación del parámetro T80 en minutos versus el grosor de la capa activa

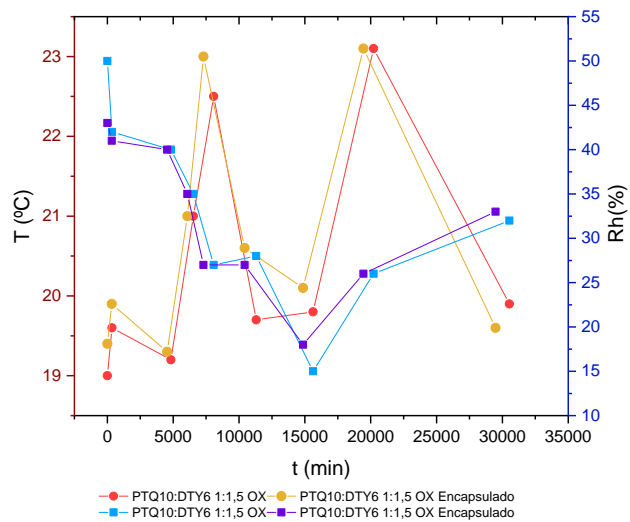


Figura 23 Temperatura y humedad relativa durante el estudio de degradación sin iluminación ISOS-D-1

## Stability of encapsulated optoelectronic devices

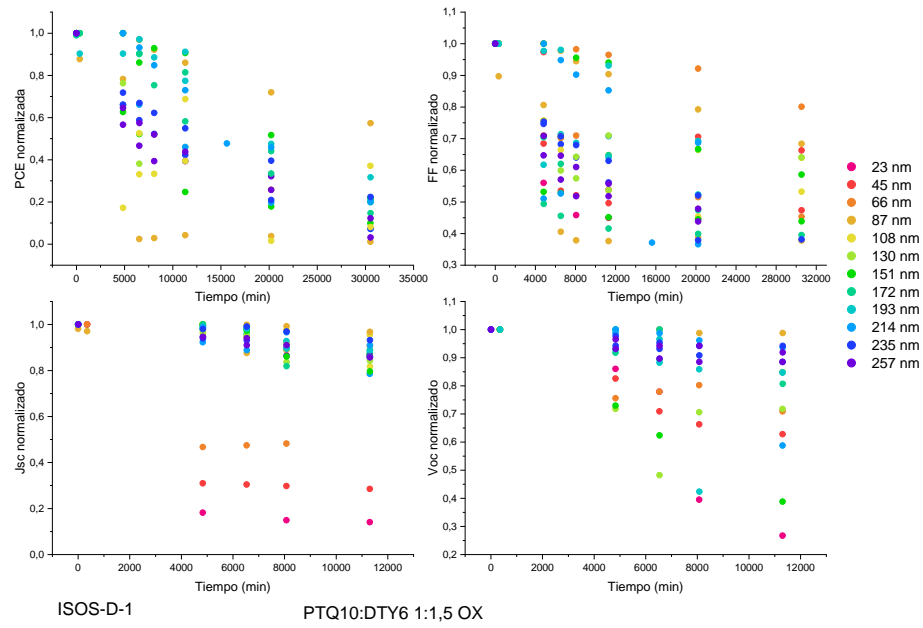


Figura 24 Curvas de degradación para PTQ10:DTY6 1:1.5 OX

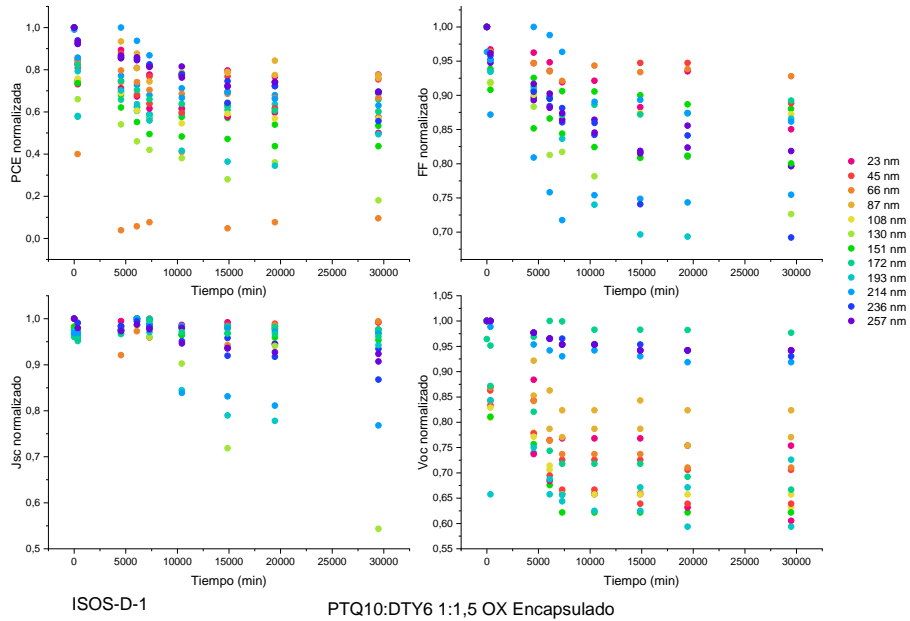


Figura 25 Curvas de degradación para PTQ10:DTY6 1:1.5 OX encapsulado

PTQ10:DTY6	PCE	Jsc	Voc	FF
1:1.5 OX	-21.4	-97.5	-412.3	-96.5
1:1.5 OX ENCAPSULADO	77	-926.5 *	854.1	380.4

Tabla 3 Pendientes del gráfico T80 versus grosor de la capa activa, estudio de degradación sin iluminación. ISOS-D-1. \* En el caso de  $J_{sc}$  del dispositivo encapsulado, parte de T80 no se pudieron medir, ya que el sistema se mantenía constante

### A2.3.2. Degradación con iluminación

PTQ10:DTY6	PCE	Jsc	FF	Voc
1:1.5 CB	0.01	-0.18	0.01	0.67
1:1.5 OX	0.023	-6.6	0.24	1.2
1:1 OX	0.55	4.7	1.4	0.78
1:1 CB	0.17	-1.9	0.52	3.1
1:1.5 OX	0.70	2.7	2.5	0.17
1:1.5 CB E	-0.40	-6.9	3.0	-1.9
1:1.5 OX E	3.4	33	22	7.0

*Tabla 4 Pendientes del gráfico T80 versus grosor capa activa, estudio de degradación con iluminación ISOS-L-1*

Parámetro	Grosor	Disolvente	Estequiometría
PCE	1.7	9.2	19
Jsc	1.3	14	0.19
Voc	0.64	3.0	14
FF	2.3	3.1	9.5

*Tabla 5 Parámetros F calculados con ANOVA para las celdas sin encapsular*

Parámetro	Grosor	Disolvente
PCE	1.4	4.7
Jsc	2.3	14
Voc	7.5	8.0
FF	3.5	1.6

*Tabla 6 Parámetros F calculados con ANOVA para las celdas encapsuladas*

## Stability of encapsulated optoelectronic devices

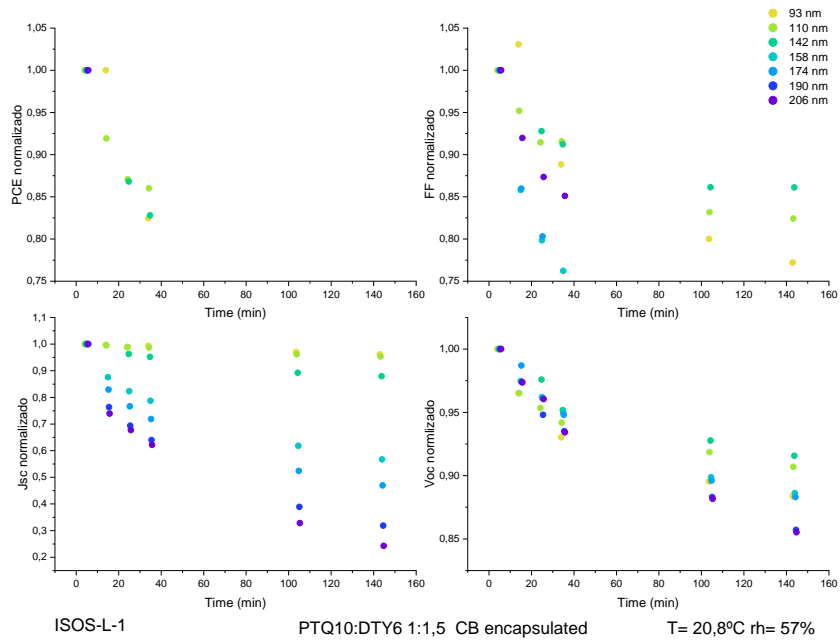


Figura 26 Curvas de degradación del sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 CB encapsulado

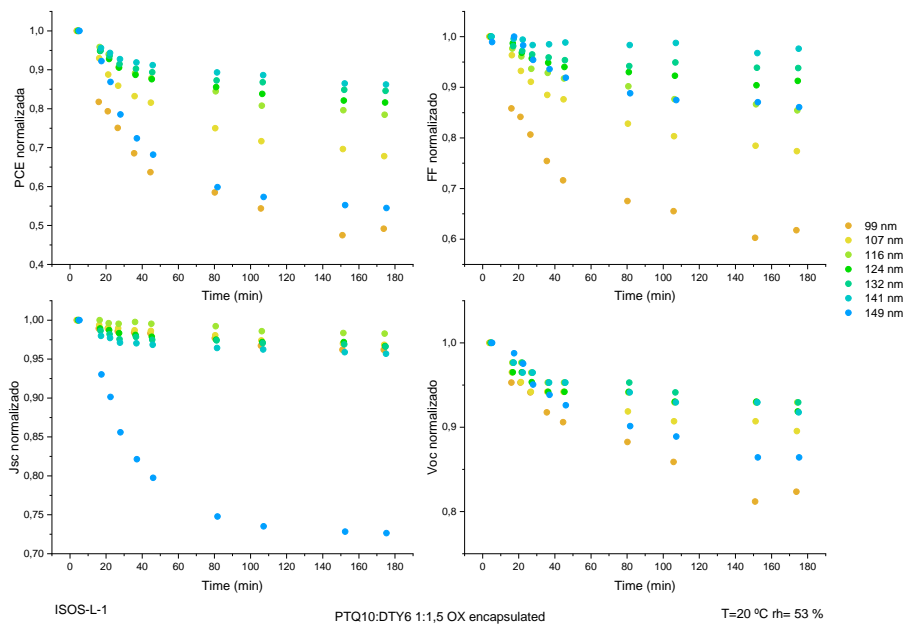


Figura 27 Curvas de degradación del sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 OX encapsulado

# Stability of encapsulated optoelectronic devices

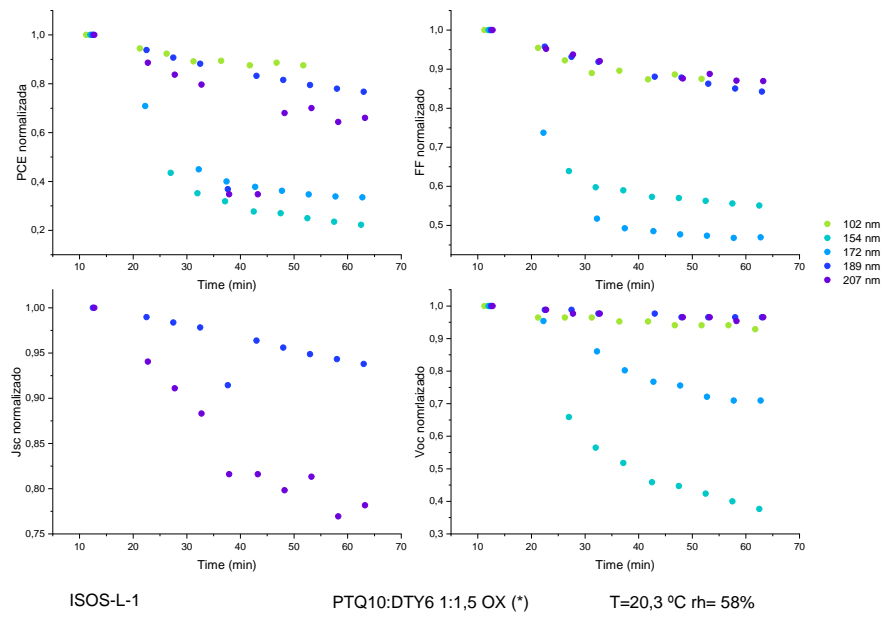


Figura 28 Curvas de degradación del sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 OX (\*)

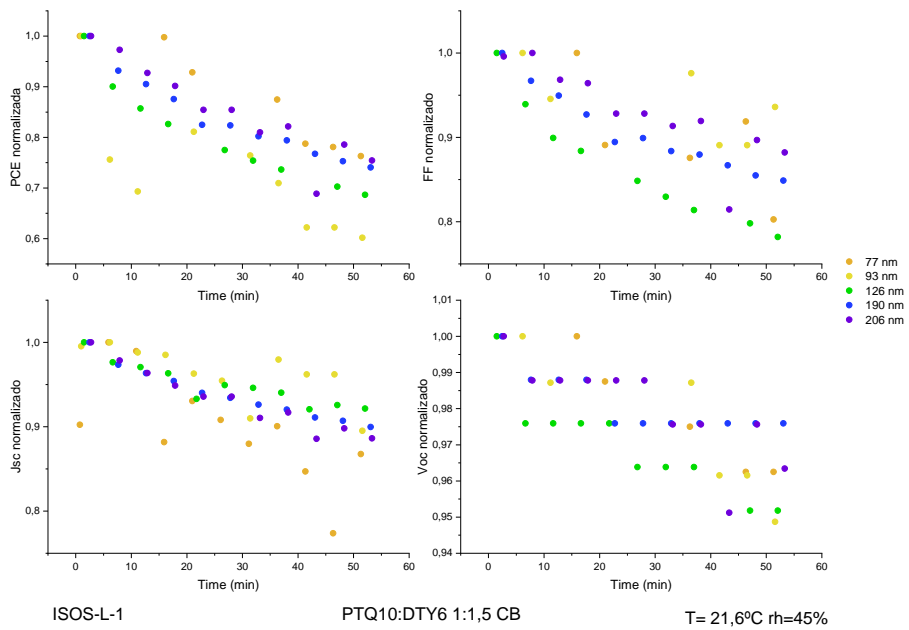


Figura 29 Curvas de degradación del sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 CB



## Stability of encapsulated optoelectronic devices

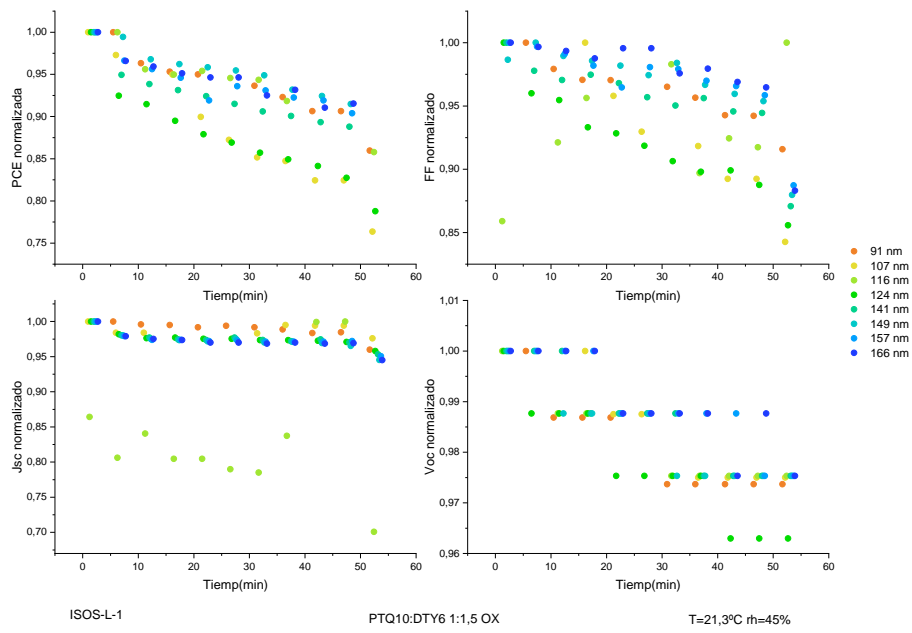


Figura 30 Curvas de degradación del sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 OX

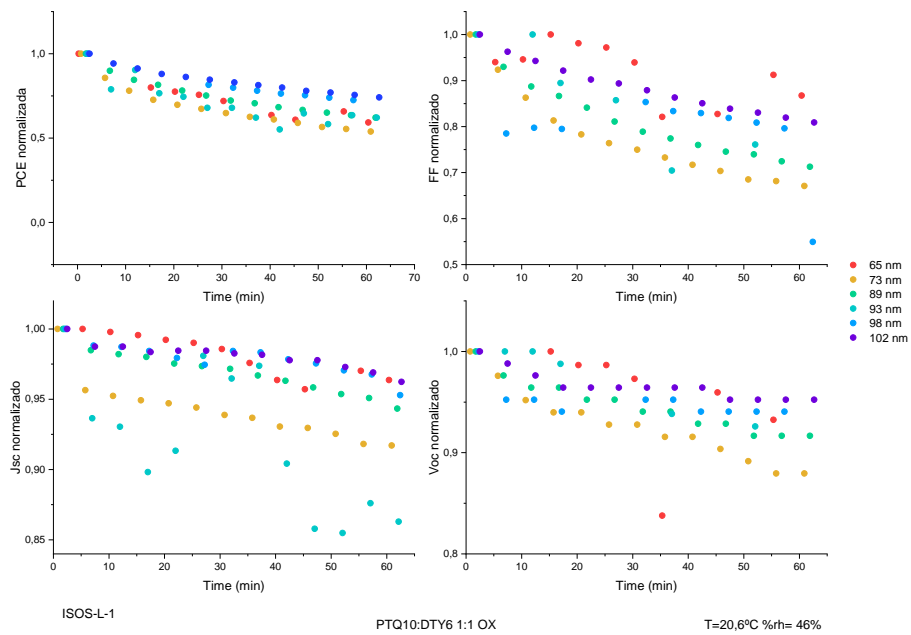


Figura 31 Curvas de degradación del sistema PTQ10:DTY6 1:1 OX



## A2.5. Eficiencia Cuántica Externa (EQE)

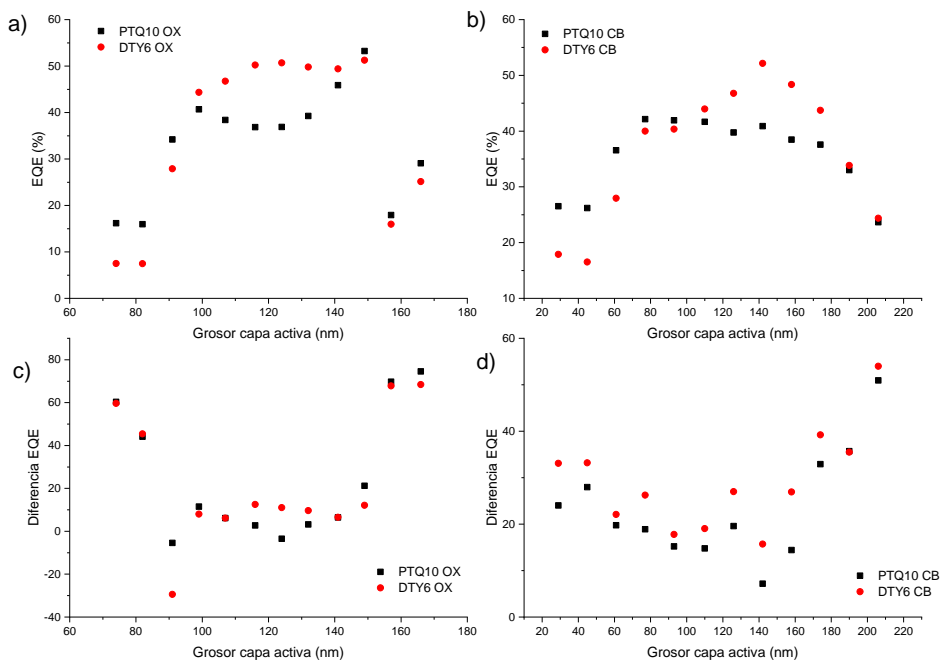


Figura 33 Máximo de la EQE para cada grosor y SC (a y b). Diferencia de la EQE entre el material fresco y degradado (c y d)

## A2.6. Fotoluminiscencia (FL)

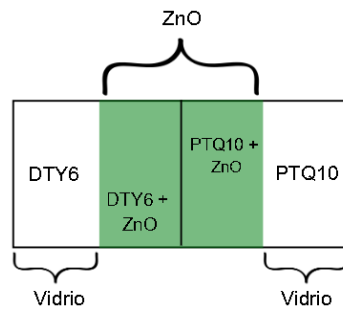


Figura 34 Esquema del experimento para determinar la influencia del ZnO sobre la degradación de la capa activa

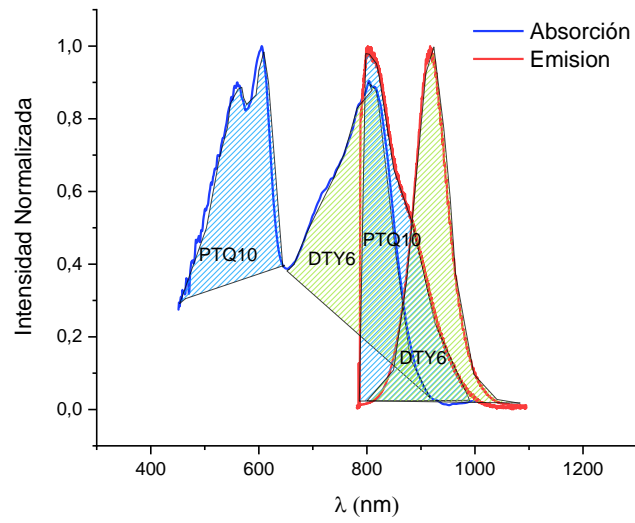


Figura 35 Absorción y emisión normalizada para el polímero PTQ10 y el NFA DTY6

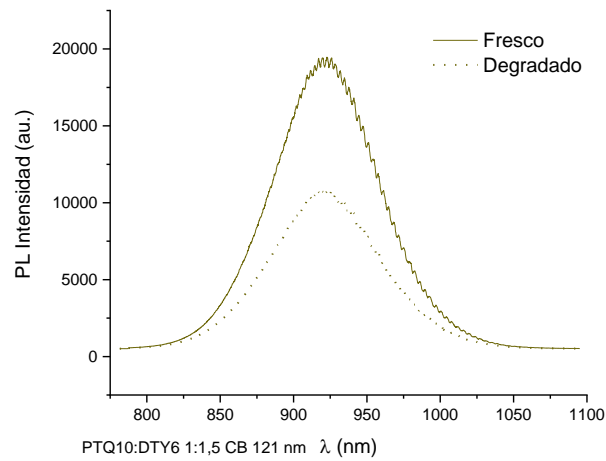


Figura 36 Fotoluminiscencia del sistema PTQ10:DTY6 1:1.5 CB con 121 nm de grosor de capa activa. Sistema fresco (línea continua), sistema degradado (línea discontinua)

## A2.7. Espectroscopía Raman

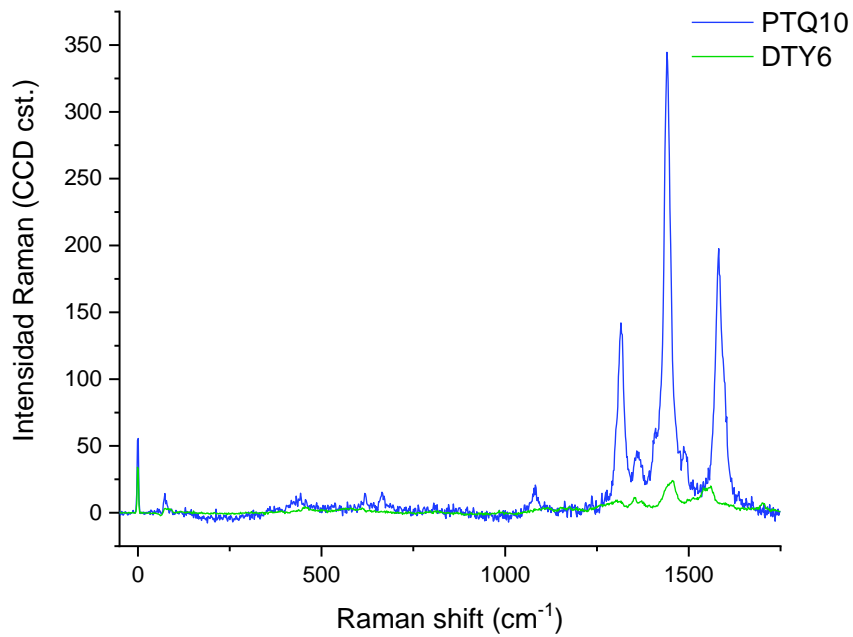


Figura 37 Espectros Raman de PTQ10 y DTY6 depositados en un vidrio

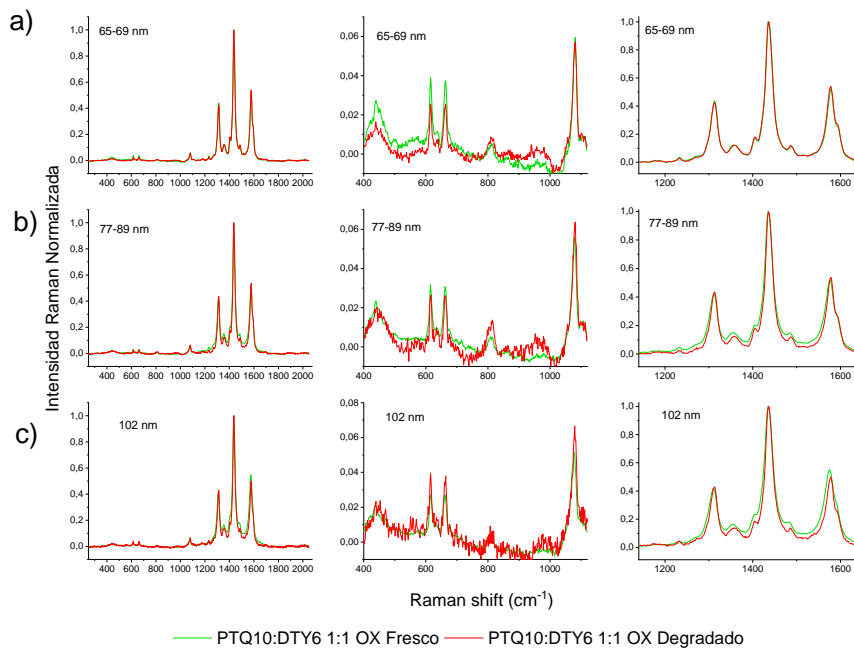


Figura 38 Espectros Raman a diferentes grosores de capa activa del sistema PTQ10:DTY6 1:1 OX, fresco y degradado



## A2.8. Segregación de la capa activa

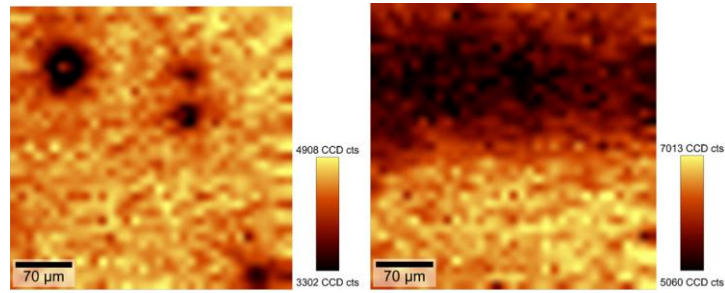


Figura 41 Intensidad Raman del pico  $1581\text{ cm}^{-1}$  en un área. Sistema fresco (izquierda), sistema degradado (derecha)

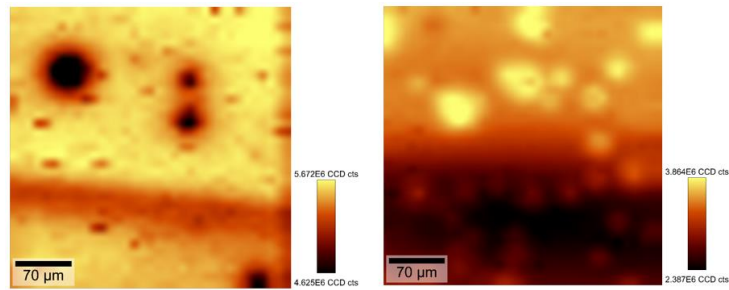


Figura 42 Fotoluminiscencia en una área siguiendo la emisión a  $919\text{ nm}$ . Dispositivo fresco (izquierda), dispositivo degradado (derecha)