

Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable

Organic solar cells as a renewable energy source

Oracio Barbosa-García*, José Luis Maldonado*, Gabriel Ramos-Ortiz*, Mario Rodríguez*, Enrique Pérez-Gutiérrez*, Marco A. Meneses-Nava*, Juan Luis Pichardo*, Nancy Ornelas*, Pedro Luis López de Alba*

RESUMEN

Las celdas solares inorgánicas han mostrado un gran desarrollo, sin embargo, el alto costo de producción ha imposibilitado su amplio uso. Por otro lado, el empleo de materiales orgánicos en la fabricación de celdas es una alternativa actualmente considerada por diversos grupos de investigación. Los retos principales para las celdas orgánicas son el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción en sus costos de fabricación y alcanzar un mayor tiempo de vida. Los grupos de investigación trabajan de forma interdisciplinaria sintetizando/modificando nuevos materiales orgánicos y desarrollando nuevas configuraciones. Las fuentes principales de energía en los siglos anteriores fueron mayormente no renovables, mientras que las celdas solares orgánicas son fuentes de energía renovables. Aquí se presenta una introducción general en este campo de investigación señalando las contribuciones realizadas por el grupo de Propiedades Ópticas de la Materia del Centro de Investigaciones en Óptica.

ABSTRACT

Inorganic solar cells have reached a high development, however, the high cost of production reduces their widespread applications. On the other hand, the use of organic materials in solar cells is becoming a new alternative considered by several research groups. Increase of conversion of the solar energy into electricity, the cost reduction for fabrication and the enhancing of the lifetime are some of the factors that drive a fast and increased development of the organic solar cells. To overcome these factors, research groups do their work within a multidisciplinary frame obtaining new organic materials and new cells devices structures. The main energy sources in the past centuries were non-renewable, while the energy produced by organic solar cells is renewable. In this article, it is shown a general overview of this research field pointing out the contributions made by the Optical Properties of Matter research group of the Optical Research Center.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, la reducción de las reservas de los combustibles fósiles (petróleo particularmente) muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas (tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar) [1]. La búsqueda de estas fuentes alternas es uno de los más importantes retos que actualmente la humanidad enfrenta. En particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más familiar usa celdas solares basadas en silicio en las cuales la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico (efecto PV -debido al acrónimo inglés-). La industria de estas celdas solares se inició en 1953 [1] cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5 % de la energía del sol produciendo solo 5 mW de potencia eléctrica. Estas celdas solares inorgánicas han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de

Recibido: 29 de febrero de 2012
Aceptado: 8 de junio de 2012

Palabras clave:

Celdas solares; materiales orgánicos; fónica; opto-electrónica.

Keywords:

Solar cells; organic materials; photonics; opto-electronics.

*Centro de Investigaciones en Óptica, A. C. Loma del bosque n. 115, col. Lomas del Campestre, C. P. 37150, León, Gto., México. Correos electrónicos: barbosag@cio.mx, jlmr@cio.mx.

potencia eléctrica mayor al 20 %. La aplicación de esta tecnología solar inorgánica es encontrada en muchos instrumentos como una calculadora o un reloj, en la alimentación de teléfonos de emergencia en las carreteras, en lámparas decorativas de jardín, etcétera. No obstante, la tecnología PV basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo; además, dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes como el CO_2 .

Una alternativa para abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos [1-4], ha existido un notable esfuerzo para que estos materiales puedan emular el comportamiento de dispositivos basados en sustancias inorgánicas. Ejemplos de estos dispositivos son las celdas solares, los transistores de efecto de campo (FETs) y los diodos emisores de luz (LEDs). Fue solo hasta años recientes que el progreso logrado en la investigación básica y aplicada ha permitido considerar los materiales orgánicos para ser usados como una alternativa viable en esas aplicaciones (las cuales se denominan de forma genérica "optoelectrónicas" [4-6]).

Como caso particular, en los últimos 20 años se han dedicado grandes esfuerzos para desarrollar diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) los cuales tienen aplicaciones en pantallas señaladoras (*displays*) e incluso en iluminación. Como resultado de estos esfuerzos, se cuenta actualmente con una tecnología ya madura que está entrando al mercado comercial para competir en varios nichos de aplicación, sobre todo en aquellos en donde se requieren pantallas delgadas y flexibles como las observadas en las fotografías de la figura 1. La maduración de la tecnología de los OLEDs impulsó a otras tecnologías basadas en materiales orgánicos. Dos ejemplos son las celdas solares de películas sólidas de estructura amorfa, conocidas como celdas OPVs (es decir, *Organic Photovoltaics*) y las de estructura semi-líquida e híbrida (orgánica-inorgánica), que contienen un electrolito líquido y colorantes sensibilizadores, conocidas como DSSC (esto es, *Dye Sensitized Solar Cells*) [1]. Es de interés mencionar que en los OLEDs se aplica electricidad y se genera luz, mientras que en las celdas OPVs y DSSC se absorbe luz y se genera electricidad [5, 7-9].



Figura 1. Pantallas (*displays*) delgadas, flexibles, de bajo consumo energético y con gran nitidez de imágenes basadas en la tecnología de OLEDs. Imágenes tomadas de [10].

Las celdas OPVs presentan actualmente una eficiencia de alrededor de 9 %, mientras que las celdas DSSC tienen una eficacia típica de 11 % [11-13]; por su parte, la eficiencia de dispositivos inorgánicos (cristalinos) es arriba del 20 %. Estas dos estructuras de celdas orgánicas son las más ampliamente estudiadas y, de las dos, la más prometedora es la basada en películas delgadas amorfas de estado sólido (celdas OPVs) (las DSSC son 'celdas húmedas' y tienen importantes limitaciones tecnológicas). En vista de lo anterior, este artículo se referirá preferentemente a las celdas OPVs.

La evolución de la eficiencia de conversión lograda desde la década de los 70s en las celdas OPVs ha sido impactante: en 1975 fue del 0,001 % [14], en 1986 del 1 % [15], en 2006 fue del 5,5 % [16], en 2009 del 6,1 % [17] y actualmente (2011-2012) se han reportado eficiencias superiores al 9 % [18-21]. No obstante, es de importancia señalar que en los grupos de investigación y en la literatura la mayoría de las investigaciones reportan eficiencias típicas entre 3 y 5 % [22]. Tanto el incremento de la eficiencia y de la vida útil de las celdas OPVs, como del almacenamiento de la

energía eléctrica obtenida permitirán a mediano plazo competir con la tecnología inorgánica convencional.

Actualmente, el tiempo de vida de las celdas solares orgánicas producidas en los laboratorios es de semanas a meses, aproximándose cada vez más al año (compárese esta duración con la de materiales inorgánicos que es de 15-20 años). Es muy recomendable, ante esto, tener acumuladores eléctricos para el almacenaje de esta energía eléctrica foto-generada, ya que, aun y cuando se llegara a tener una alta eficiencia, usualmente no será posible alimentar directamente a algún dispositivo con la sola conversión solar. Por ejemplo, las pequeñas lamparillas de decoración en jardines no se encienden directamente con la conversión fotovoltaica, sino que durante el día esta energía eléctrica está siendo almacenada en una pequeña batería recargable. Bastaría tener una celda solar orgánica con baja eficiencia de conversión (*i.e.* 5 %) y un buen sistema de almacenaje para que esta conversión fotovoltaica de energía eléctrica pudiera ser de utilidad para ciertos usos.

Por otro lado, en cuestión del costo para la generación de energía a partir de celdas OPVs, debemos de tener en cuenta que en Estados Unidos la generación de energía eléctrica actual por medio de celdas solares inorgánicas se estima en unos 30 centavos de dólar por kWh, mientras que el precio de la energía eléctrica producida por medios tradicionales en una zona residencial es de unos 8 centavos de dólar. Obsérvese, de la misma manera, que para la fabricación de las celdas basadas en silicio normalmente se requiere de cuartos limpios. Esto es, para producir estas celdas inorgánicas se requiere control en la cantidad de partículas del aire, temperatura, humedad, flujo de aire, presión interior del aire, iluminación, etcétera. Estos cuartos limpios pertenecen a una tecnología muy costosa y, sobre todo, a gran escala que pocas instituciones pueden tener (*e.g.* las fábricas). Por el contrario, para producir las celdas OPVs no se requiere tener un control estricto de los parámetros antes mencionados y éstas pueden fabricarse en laboratorios con equipos mucho más económicos sin necesidad de cuartos limpios (un cuarto limpio en su costo inicial es de decenas de miles de dólares y su precio de mantenimiento es muy alto). Por todo lo anterior, es difícil decir cuántas veces más económica será la producción de celdas OPVs en comparación con el costo de producción de celdas inorgánicas, aunque es claro que por el simple hecho de no requerir cuartos limpios para la fabricación de celdas orgánicas, implica un menor costo en la energía obtenida.

Ahora bien, cuando se habla de residuos contaminantes con el uso de celdas inorgánicas se habla de que durante la producción de los paneles solares se

tienen emisiones como el CO₂ y de que, después de su vida útil (unos 20 años), se tienen residuos como el telurio de cadmio y el plomo de las soldaduras (que en grandes cantidades pueden ser peligrosos). Otros residuos dañinos pudieran ser el tetracloruro de silicio. Para el caso de las celdas OPVs, no se tendrán este tipo de contaminantes y, al contrario, seguramente en el desarrollo de nuevos materiales se buscará reducir al mínimo este problema. Otra dificultad que se observa en la producción de celdas inorgánicas, en particular con silicio cristalino, es su rigidez, la nula transparencia óptica y su considerable masa.

Hablando del uso de las celdas OPVs, éste estará enfocado en mochilas (ya hay prototipos), portafolios, carpas para fiestas, para circos, para reuniones, en estaciones de autobuses (ya hay prototipos), en ventanas de edificios, etcétera, todo lo anterior para alimentar eléctricamente pequeños dispositivos como celulares y pequeñas lámparas de iluminación (figura 2). Todas estas aplicaciones pueden hacerse realidad dada la flexibilidad y transparencia de esta nueva tecnología polimérica. Estas propiedades se deben a que las celdas OPVs pueden fabricarse totalmente a partir de polímeros plásticos con grosores del orden de 100 nm. En este sentido, se prevé que ambas tecnologías de celdas solares (inorgánica y orgánica) serán complementarias en un futuro, encontrando cada una de ellas sus aplicaciones particulares.

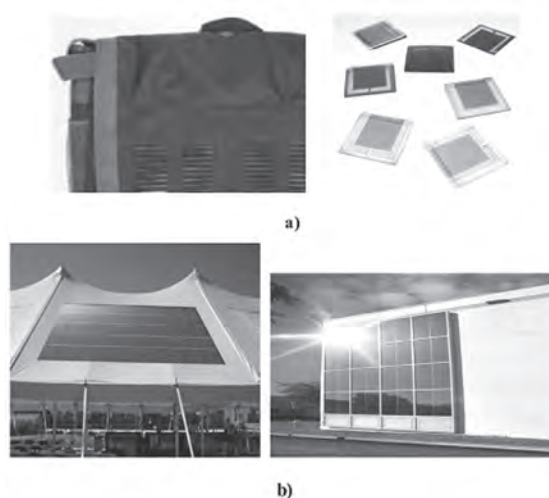


Figura 2. a) Prototipo de mochila desarrollada por la compañía Solarmer en la que están integradas celdas OPVs para dar energía a productos personales (celular, cargadores varios, pequeñas lámparas, etcétera). A la derecha, en la parte superior, se observan celdas OPVs cuidadas estéticamente y al gusto del cliente (pudiendo ser transparentes y de colores) para su posible uso en ventanas de edificios y casas, por ejemplo [25, 26]. b) Potenciales usos de celdas solares orgánicas flexibles y transparentes (celdas OPVs); imágenes tomadas de [27].

Ciertamente hoy en día parece muy difícil que a través de la sola conversión fotovoltaica puedan sustituirse las fuentes tradicionales de energía, pero existen otras opciones como la energía eólica y también, por ejemplo, los biocombustibles. En este mundo globalizado, algunos países han logrado conjuntar esfuerzos para desarrollar fuentes renovables de energía como es el caso de Alemania. Este país es líder mundial en este tipo de energías y se ha propuesto generar 20 % de sus requerimientos energéticos a través de tecnologías renovables (ver para esto [23, 24]). En particular, Alemania es el principal productor de energía fotovoltaica superando a Japón, siendo también líder mundial en energía eólica. En un futuro, estas tecnologías renovables en su conjunto (eólica, biocombustibles, fotovoltaica inorgánica y orgánica, entre otras) podrían ser una fuente energética sumamente importante para cuando el petróleo se termine.

A la vista de lo expuesto previamente, para que las celdas OPVs tengan realmente un impacto comercial profundo es necesario que las eficiencias de conversión de luz solar a eléctrica sean mayores al 10 %, con un tiempo de vida de varios años y que cuenten con sistemas de almacenamiento de energía adecuados [28]. Para lograr este impacto, se hace notar que el número de publicaciones y de grupos de investigación en este campo se ha incrementado considerablemente en los últimos años. La característica que guardan estos grupos de investigación es la de estar conformados de manera multidisciplinaria y dedicados a la búsqueda de novedosos materiales orgánicos y de nano tecnologías para ser usados en aplicaciones fotovoltaicas [8, 9, 11-13, 29-36]. También el número de patentes relacionadas con nuevos materiales (polímeros, óxidos metálicos transparentes, etcétera) que se están usando en celdas OPVs se ha incrementado desde el año 2000. En ese año, el número de patentes era de alrededor de 100, para el año 2009, el número se incrementó en un orden de magnitud, es decir, el número de patentes fue de alrededor de 1 000 [37].

Para desarrollar mejores celdas fotovoltaicas con materiales orgánicos, el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) ha enfocado esfuerzos en obtener mejores eficiencias de conversión. El trabajo del grupo, en el área de la electrónica y fotónica orgánica, ha sido reportado en la literatura con más de 25 publicaciones internacionales. Sin embargo, hasta ahora las celdas OPVs desarrolladas por el GPOM han alcanzado eficiencias ligeramente mayores al 2,2 %. Dentro del grupo trabajan investigadores del área de óptica/fotónica, de química y de ingeniería con especialidad

en electrónica. El GPOM tiene además interacciones con varios investigadores dentro de los campos de Ciencias de Materiales y la Química. Con este trabajo multidisciplinario y con sus aportaciones en esta área de conocimiento, el GPOM ha obtenido un proyecto nacional (comentado en la sección **GPOM y proyecto CONACyT-SENER**) para desarrollar en 3,5 años celdas solares orgánicas con eficiencias del 6 % o superiores. Estudiar y desarrollar este tipo de tecnologías es necesario para el país, ya que, como se ha mencionado de forma reiterativa, las fuentes de energía renovables son indispensables para el desarrollo de nuestra sociedad. En nuestro país se identifican esfuerzos aislados de otros grupos de investigación y, hasta donde se sabe, no hay otro que haya reportado celdas solares de estado sólido y con material orgánico con las eficiencias reportadas por el GPOM.

Para este artículo, en la sección **Compuestos orgánicos** se comentan las propiedades básicas de las moléculas orgánicas particularizando algunas de sus características en la generación de mejores celdas solares. La operación básica de los dispositivos OLEDs y celdas OPVs se presenta en la sección **Operación básica de los OLEDs y celdas solares**. Las arquitecturas de las celdas solares son discutidas en la sección **Arquitectura de una celda solar orgánica y materiales usados**, así como algunos materiales empleados; la preparación y caracterización óptica-eléctrica de las celdas también son descritas. Las conclusiones se presentan en la sección correspondiente.

Compuestos orgánicos

Un compuesto orgánico es aquél que está formado principalmente por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H). Estos compuestos pueden también contener átomos de nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S), entre otros; los átomos de carbono se unen por enlaces covalentes que pueden ser de dos diferentes tipos, *sigma* (σ) y *pi* (π). Los primeros son enlaces sencillos, es decir, solo intervienen un par de electrones, mientras que en los enlaces *pi* pueden existir un enlace doble o uno triple; ambos enlaces (σ y π) presentan diferentes propiedades tanto estructurales como electrónicas. Un ejemplo se encuentra en la deslocalización de los electrones en la estructura conjugada y que confiere al compuesto propiedades opto-electrónicas muy interesantes (figura 3) [38]. Los compuestos que poseen únicamente enlaces *sigma* son por lo general incoloros, mientras los que tienen enlaces *pi* son usualmente coloridos. Cuando además los dobles enlaces se encuentran conjugados [4, 39], es decir, existe una sucesión entre un enlace sencillo y uno

doble, los compuestos son muy coloridos (como es el caso de muchos productos naturales). Un ejemplo es el licopeno, responsable del color rojo del jitomate, que presenta 11 dobles enlaces π conjugados. Los compuestos que contienen enlaces π conjugados pueden ser de bajo peso molecular (o polímeros) y muestran propiedades de gran interés en el área de los materiales fotónicos. El diseño y síntesis de estos materiales se realiza en laboratorios de química.



Figura 3. Estructura química general de moléculas dipolares orgánicas conjugadas.

Macromoléculas en celdas solares

La conversión de energía solar en energía química es uno de los procesos fundamentales para el origen y la permanencia de la vida en este planeta; en este proceso ciertas moléculas como las proteínas y las porfirinas han jugado un papel importante. Las porfirinas son una familia de sustancias de origen orgánico que están formadas por 4 anillos aromáticos de cinco miembros que contienen nitrógeno (anillo de pirrol) [40]. En particular, la clorofila (una porfirina) atrapa la luz solar para sintetizar moléculas que almacenan la energía química para ser distribuida en los diferentes procesos biológicos. En simultáneo, se han explorado diferentes estrategias como el diseño racional de nuevos péptidos (conjunto de aminoácidos). Los péptidos son portadores de electrones, con estructura similar a la de las proteínas nativas, capaces de realizar esta función dentro de los seres vivos [41]. También se han usado péptidos como espaciadores entre los sustratos de conducción en sistemas de celdas solares DSSC para aumentar la capacidad de conversión de energía fotoeléctrica producida [42, 43]. Por otra parte, moléculas de este tipo permiten el control morfológico de los ensamblajes de óxidos metálicos usados en optoelectrónica como óxidos de zinc y de titanio [44-46]; entre otras funciones, ayudan a mejorar el contacto con los electrodos e incrementar la colección de cargas eléctricas. Ejemplo de lo anterior es la producción de redes de nanoespirales de óxido de titanio (TiO_2) en el diseño de DSSC, usando dipéptidos estructurados como molde de la estructura tridimensional, lo que produce nanoestructuras de TiO_2 de características altamente homogéneas a lo largo de la superficie [47, 48]. Lo de homogéneas significa, por ejemplo, que mejoran el contacto con los electrodos al disminuir las irregularidades a nivel nanométrico. En una aproximación más cercana a lo observado en los sistemas de captura de energía solar naturales, se han

usado péptidos capaces de unir porfirinas para producir nanoestructuras que pueden ser usadas como antenas colectoras en el diseño de nuevas celdas solares [49, 50]. No obstante, la limitante más importante para el uso de péptidos o proteínas como portadores de electrones es el daño que reciben por la exposición continua a la radiación [51]. Por fortuna, esta aparente limitante genera un amplio campo de investigación en el uso de aminoácidos y péptidos no naturales que ha sido poco explorado.

Compuestos orgánicos depositados en películas delgadas

Una de las ventajas que tienen los compuestos orgánicos es la versatilidad con la que se pueden realizar modificaciones estructurales que permiten modular las propiedades deseadas. Lo anterior posibilita, por ejemplo, de una manera relativamente fácil y rápida la fabricación de películas de estado sólido con grosores comparables al de un cabello humano (películas gruesas), o bien, cerca de mil veces más delgadas (películas delgadas). Las películas se pueden depositar a temperatura ambiente sobre una gran variedad de sustratos, lo cual es fundamental para la fabricación de los dispositivos fotónicos y optoelectrónicos plásticos como los OLEDs y las celdas OPVs. Una de las técnicas más simples, fáciles y económicas de fabricar películas conteniendo distintas moléculas y polímeros es la de centrifugación [5]. Esta consiste en depositar pequeñas cantidades de la solución líquida sobre un sustrato como vidrio o cuarzo. Esta solución se hace girar a altas velocidades, por ejemplo 2 000 rpm, evaporándose rápidamente el disolvente y obteniéndose una película homogénea de gran transparencia y calidad óptica. En base a la centrifugación, el GPOM ha desarrollado celdas orgánicas con diversas eficiencias hasta lograr 2,2 %. En la figura 4 se muestra la evolución de eficiencias logradas por el GPOM. Estas eficiencias se obtuvieron haciendo uso de polímeros semiconductores orgánicos MEH:PPV y P3HT, del fullereno PC_{61}BM (véase la sección **Arquitectura de una celda solar orgánica y materiales usados**) y de una molécula de bajo peso molecular basada en boro (M1), que fue sintetizada por el GPOM y colaboradores [52-55]. La figura 5 muestra estas estructuras químicas conjuntamente con el compuesto PEDOT:PSS que también juega un papel determinante en la fabricación de las celdas solares orgánicas (homogeneidad y colección de cargas eléctricas en conjunto con el ánodo). Con módulos de celdas ensambladas en serie (aumento del voltaje generado) y en paralelo (aumento de la corriente), en el CIO ya se están encendiendo LEDs y pequeños motores al irradiarlos con luz solar (figura 6).

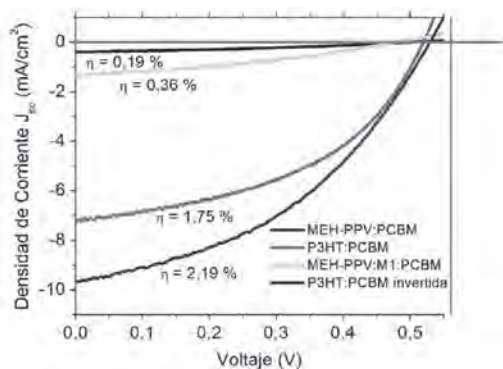


Figura 4. Evolución de eficiencias (η) logradas en el CIO en celdas solares orgánicas. Curvas típicas de corriente-voltaje (ver sección Caracterización eléctrica-óptica de celdas OPVs).

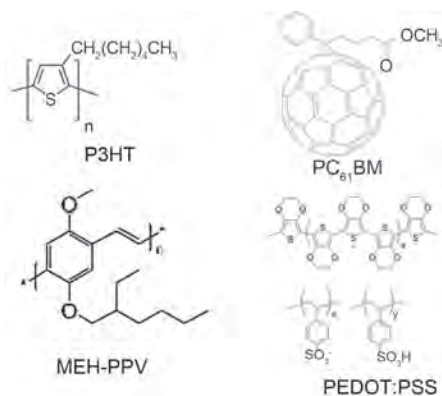


Figura 5. Estructuras químicas de los típicos polímeros MEH:PPV, P3HT y PEDOT:PSS, así como del Fullereno $PC_{61}BM$ usados para la fabricación de celdas OPVs.

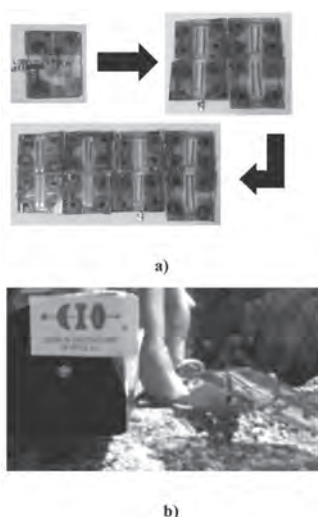


Figura 6. a) Conexiones en paralelo y en serie para formación de módulos fotovoltaicos de celdas OPVs desarrolladas en el CIO. b) Encendido de un dispositivo LED rojo con módulos de celdas fotovoltaicas orgánicas al ser irradiados con luz solar.

Operación básica de los OLEDs y celdas solares

La electroluminiscencia es el proceso por el cual la electricidad es convertida en luz empleando materiales incandescentes (tal como sucede en el filamento metálico de un foco cuando circula una corriente eléctrica a través de éste [5, 7, 56, 57]). Para el caso de materiales orgánicos, el dispositivo basado en la electroluminiscencia es el OLED. El proceso inverso a la electroluminiscencia, esto es, el proceso para producir electricidad a través de la conversión de fotones se conoce como efecto fotovoltaico (PV) [5, 7, 56, 58-61], y el dispositivo que ilustra este proceso con materiales orgánicos es la celda OPV. En los OLEDs, la electroluminiscencia se basa en la inyección de huecos libres (cargas eléctricas positivas, o tipo p) y electrones (cargas negativas, o tipo n) de los electrodos hacia la película orgánica. Estos huecos y electrones se recombinan en la película para formar un excitón permitiendo la generación de luz. Un excitón es una pareja electrón-hueco fuertemente unida por la atracción coulombiana. Por el contrario, cuando una celda OPV se ilumina, la luz es absorbida por el material orgánico y se produce un excitón [5, 9, 61]. El excitón se desplaza entre las moléculas orgánicas ocurriendo una disociación de éste (esto es, la separación de los huecos y electrones), y son los huecos y electrones libres quienes migran a sus respectivos electrodos produciendo un voltaje y una corriente. En la figura 7, se representan ambos fenómenos, tanto para un OLED como para una celda OPV en su configuración más simple de una sola película orgánica entre dos electrodos (ánodo y cátodo).

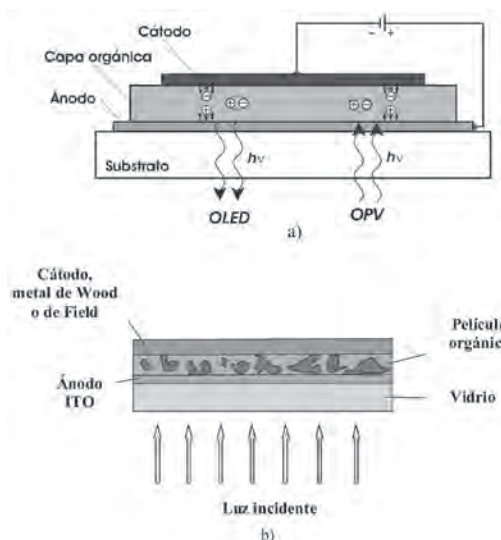


Figura 7. a) Esquema más simple para dos dispositivos opto-electrónicos: un OLED y una celda OPV. b) Diseño de una celda solar orgánica (celda OPV) en la arquitectura de heterounión de volumen (BHJ).

Debido a que la inyección de carga eléctrica (o colección de carga para una celda OPV) es un factor crucial que determina la cantidad de luz emitida en los OLEDs (y el voltaje de operación en las celdas OPVs), se usan electrodos metálicos con baja y alta función de trabajo como cátodos y ánodos respectivamente. La función de trabajo es la energía luminosa necesaria para el desprendimiento de un electrón en un metal. Lo anterior reduce las barreras energéticas de inyección para OLEDs y mejora la colección de carga en celdas OPVs. La función de trabajo de los electrodos debe además correlacionarse con los niveles energéticos, denominados LUMO (orbital molecular no ocupado más bajo) y HOMO (orbital molecular ocupado más alto) de los compuestos orgánicos empleados [4]. Estos niveles LUMO y HOMO son análogos a las bandas de valencia y conducción en un semiconductor inorgánico [61]. También, la movilidad de electrones y huecos (en otras palabras, la rapidez de carga eléctrica por unidad de campo eléctrico aplicado) es otro factor muy importante para el óptimo funcionamiento de los OLEDs y las celdas OPVs. En general, los materiales orgánicos transportan preferentemente huecos o electrones con movilidades típicas de entre 10^{-2} cm²/Vs y 10^{-9} cm²/Vs [4].

Dentro de los diversos diseños que se han empleado para incrementar la eficiencia de los OLEDs y OPVs, está el de utilizar capas múltiples de materiales orgánicos. Cada una de estas capas tiene una función específica dentro del dispositivo, por ejemplo, una capa es para inyectar cargas eléctricas, otra es portadora de cargas y otras son emisoras de luz [2]. Las capas activas tanto en OLEDs y OPVs típicamente son de menos de 100 nm. En la figura 7, (ver sección **Arquitectura de una celda solar orgánica y materiales usados**) la generación de carga eléctrica se asegura a través del volumen entero (heterounión de volumen, BHJ por sus siglas en inglés) de la película foto-activa reduciendo la recombinación de excitones e incrementado la eficiencia de conversión de luz solar.

Arquitectura de una celda solar orgánica y materiales usados

Las primeras investigaciones de una celda solar orgánica datan de 1959, cuando un cristal de antraceno fue estudiado exhibiendo un fotovoltaje relativamente bajo y una muy pobre eficiencia [62]. Hoy en día, las celdas OPVs son dispositivos basados en la combinación de compuestos orgánicos tales como polímeros semiconductores [21], moléculas de bajo peso molecular [63, 64] y/o algunos derivados de fullerenos (C₆₀) [21, 63, 65]. Estos compuestos deben conjuntar dos funciones básicas: a) la fotogeneración de carga eléctrica y b) el transporte de las mismas a través de una unión p-n muy similar a las mostradas

por las de origen inorgánico. La combinación de polímeros orgánicos y fullerenos completan la combinación del tipo p-n, donde el polímero rico en electrones y con un *gap* (diferencia de energías entre los niveles HOMO y LUMO) relativamente pequeño es excitado por la absorción de fotones [66] y transfiere los electrones hacia el otro componente [67]. Los polímeros funcionan como materiales del tipo p-conductores de huecos- y, de forma general, el fullereno tiene el carácter del tipo n-aceptor y conductor de electrones [65]. Las combinaciones de estos materiales dan origen principalmente a dos tipos de arquitecturas las cuales son conocidas como “heterounión de bicapas” [15] y “heterounión de volumen” (BHJ) [17, 22, 28, 58]. En la primera, los materiales son depositados en forma de capas secuenciales, una encima de la otra entre los dos electrodos. En la segunda, una mezcla (de volumen) de donador y aceptor es depositada entre los dos electrodos favoreciendo en gran medida el contacto entre estos dos materiales, y con ello la formación de los excitones y fotogeneración de carga [68]. La arquitectura BHJ ha demostrado ser muy conveniente y eficiente. Conjuntamente, se han estudiado un gran número de factores que afectan la función de las celdas solares. Entre estos factores se encuentran la morfología [68], nuevas arquitecturas de los polímeros [21, 70, 71], nuevos derivados de fullereno [72], celdas híbridas combinadas con nanopartículas o películas metálicas y capas delgadas con distintas funcionalidades [73, 74]. En la figura 7 (en su parte b), se puede ver esquemáticamente la estructura general de una celda OPV con la arquitectura de heterounión de bulto (versión más simplificada). Recientemente, se ha estimado teóricamente que las eficiencias de conversión de las celdas solares con material orgánico pudieran alcanzar más del 10 % [28, 75] y, con ello, se predice que este tipo de celdas serán de competencia o de complemento con las celdas producidas con base a material inorgánico.

La rapidez de desarrollo de las celdas solares poliméricas está relacionada en buena medida con el diseño y síntesis de nuevos polímeros y moléculas que presenten una fuerte absorción en el intervalo de la radiación visible e infrarroja cercana emitida por el Sol [21, 63, 76]. En la actualidad, se han estudiado una gran cantidad de polímeros conductores de huecos [21, 76]. En forma general se pueden catalogar como a) derivados de estructuras de fenileno/vinileno [77, 78], b) derivados de tiofenos [79] y, muy recientemente, c) los derivados de fluoreno [71]. De esta manera, con la finalidad de optimizar las celdas solares orgánicas poliméricas, se debe trabajar arduamente en el diseño de nuevos compuestos. Éstos deben ser capaces de fotogenerar cargas eficientemente a partir de la radiación solar y tener una alta conjugación para que puedan transportarlas adecuadamente.

Algunos ejemplos representativos y particulares de polímeros semiconductores donadores de electrones son el poli[2-metóxi-5-(2)etilhexilóxi)-1,4-fenilvinileno] (o MEH-PPV) que es un derivado de fenil-vinilenos, el poli(3-hexiltiofeno) (o P3HT) que es derivado de cadenas de tiofenos y el poli(9,9'-diocilfluoreno-co-bis-N, N'- (4-butilfenil)-1,4-fenilendiamina) (o PFB) [1] que son derivados de estructuras de fluoreno. El buckminsterfullereno C_{60} y su derivado altamente soluble éster metílico del ácido [4] fenil C_{61} butírico ($PC_{61}BM$) son los típicos representantes de materiales semiconductores aceptores de electrones usados para celdas OPVs [1, 2, 4] (ver figura 5), pero, como ya se mencionó, existe una extensa investigación en diversos polímeros orgánicos [21]. En la figura 5 también se representa el PEDOT:PSS que es un material muy importante en las aplicaciones de electrónica plástica, y que es una mezcla de los polímeros poli(3,4-etilendioxitiofeno) polication (o PEDOT) y poli(stirenosulfonato) polianion (o PSS). Como ya se mencionó, el PEDOT:PSS es un polímero conductor de huecos que se emplea particularmente en las celdas OPVs para mejorar la colección de huecos en el ánodo. Otro importante grupo de moléculas usadas para la fabricación de celdas solares es el de las porfirinas [40, 80] (ver figura 8). Estas unidades se encuentran en las plantas como complejos metálicos de zinc, magnesio, etcétera, y la función de éstas es convertir la luz solar en energía para producir el alimento de tales vegetales. En la figura 8 se observa una porfirina conteniendo un átomo de cobre coordinado (Pfcu1) y sintetizada con una serie de anillos de porfirina Pf1-Pf2.

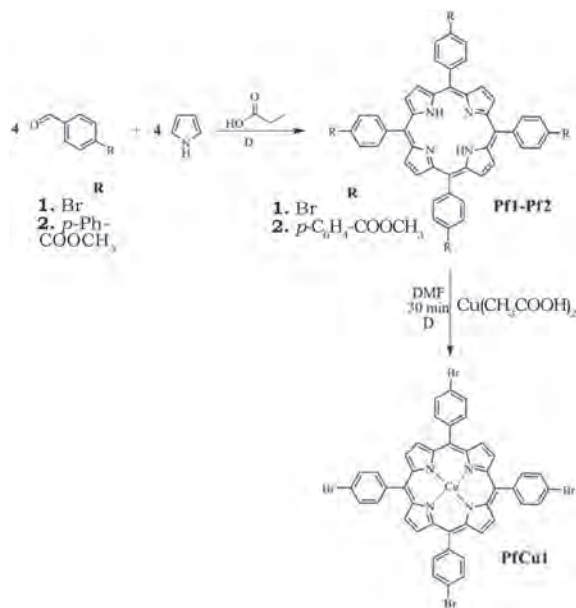


Figura 8. Porphirina conteniendo un átomo de cobre coordinado (Pfcu1) sintetizada a partir de una serie de anillos de porfirina Pf1-Pf2.

Como se ha mencionado anteriormente, la tecnología de celdas OPVs permite una gran versatilidad en cuanto a materiales usados y diseño de arquitecturas que, entre otras cosas, ha conducido a la aparición de novedosos enfoques en cuanto a la producción masiva de celdas de área grande. Por ejemplo, recientemente una nueva arquitectura invertida de celdas OPVs usando ZnO [30] como cátodo y PEDOT:PSS, Ag y tintas de plata como ánodo ha posibilitado pruebas de producción *roll-to-roll* (R2R) [31-35] a través de procesos donde no se requiere de vacío para su ensamblaje. Estas pruebas de producción masiva con tecnología convencional han alcanzado eficiencias cercanas al 3 % [34-36, 25] y existe ya una iniciativa llamada "Iluminando África" empleando celdas basadas en polímeros orgánicos [34]. Aunque esta eficiencia no es tan alta como la obtenida con la pareja más convencional de electrodos de óxido de indio/estaño (ITO)-aluminio (Al), sí puede significar una conversión energética y tiempo de vida suficientes para determinadas aplicaciones. Esta singular observación demuestra la flexibilidad que tiene la tecnología basada en materiales orgánicos para generar dispositivos prácticos para, por ejemplo, encender una pequeña lámpara en la oscuridad de la selva o el desierto. De la misma forma, recientemente el GPOM mostró el uso del metal de Wood [5, 54, 55] como otra posibilidad más para la producción en masa usando arquitecturas no convencionales. El metal de Wood es una mezcla de 4 metales: plomo, bismuto, cadmio y estaño que se funde a solo 75 °C y que permite una fácil deposición del cátodo sin necesidad de un sistema de evaporación al vacío. En la figura 9 se observa la deposición de las películas orgánicas por centrifugación en un sustrato de vidrio ya con el ánodo (ITO), el depósito del metal de Wood (cátodo) y pruebas de laboratorio para ver el funcionamiento eléctrico de la celda OPV fabricada.

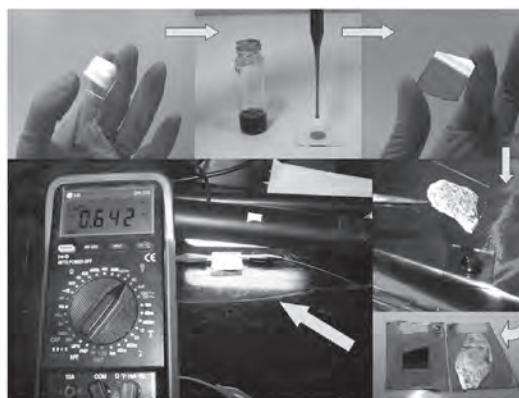


Figura 9. Proceso de manufactura: deposición de películas orgánicas por centrifugación en un sustrato de vidrio con el ánodo (ITO), depósito del metal de Wood y observación de la función fotovoltaica de una celda solar orgánica. El metal de Wood pudiera ser una alternativa a los electrodos tradicionales usados [5, 54, 55].

Preparación de las celdas OPVs

Las películas orgánicas son preparadas por los métodos tradicionales (como la centrifugación) usando distintos disolventes y empleando diferentes concentraciones de moléculas y polímeros a mezclar. Se depositan sobre sustratos de vidrio o plástico conteniendo ITO, que usualmente es el ánodo. Estos electrodos de ITO deben de estar completamente limpios. Para ello, son lavados usando ultrasonido y baños de etanol, agua y soluciones para limpieza de sustratos, ya que cualquier partícula de polvo o humedad puede afectar considerablemente la calidad de las películas y, con ello, la funcionalidad de las celdas solares. Para el cátodo se puede usar el metal de Wood que se vierte en un matraz de vidrio Pyrex sobre una parrilla por encima de los 90 °C y, subsecuentemente, se vierte sobre las películas orgánicas previamente depositadas. En la ya mencionada y descrita figura 9 se muestran imágenes secuenciales del método que ha desarrollado el GPOM en el CIO para la fabricación, así como parte de la caracterización de las celdas OPVs.

Caracterización eléctrica-óptica de celdas OPVs

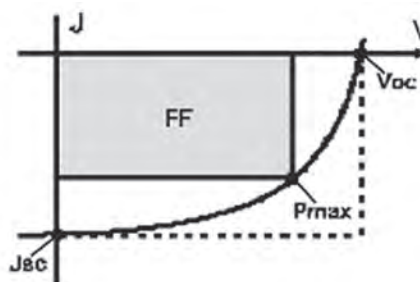
La caracterización eléctrica-óptica de una celda solar se realiza al medir la eficiencia de conversión (η) bajo la condición de iluminación AM 1.5 (estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo cenit del Sol es de 48° y corresponde entre 800 W/m² y 1 000 W/m²). Los parámetros útiles para lo anterior son (ver figura 10): el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el máximo voltaje de potencia (V_m), la máxima densidad de corriente de potencia (J_m) y el factor de llenado (FF). Este factor y la eficiencia están definidos por las ecuaciones (1) y (2), donde P_{in} es la intensidad de iluminación incidente. Para lograr altas eficiencias de conversión eléctrica se requiere tener los máximos valores de V_{oc} , J_{sc} y FF.

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}} \quad (1)$$

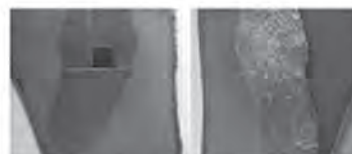
$$FF = \frac{V_m J_m}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (2)$$

Las celdas son preliminarmente probadas bajo iluminación solar y, posteriormente, se obtienen las curvas J-V (ver también figura 4) determinando las eficiencias con un medidor-fuente de corriente-voltaje y una lámpara de xenón calibrada con una celda solar de referencia a 100 mW/cm². La lámpara de xenón emite luz con un espectro muy similar al del sol en el visible y cercano infrarrojo. Las pruebas se realizan en condiciones atmosféricas (pudiéndose también

realizar bajo atmósferas controladas). Como se menciona en las referencias [54] y [55], con algunas de nuestras moléculas en combinación con polímeros comerciales, así como con el uso del metal de Wood en uno de los electrodos, el GPOM ha logrado $V_{oc} \sim 700$ mV, $J_{sc} \sim 7,5$ mA/cm² y $\eta \sim 1,8$ %, aunque muy recientemente ya se obtuvo $\eta \sim 2,2$ (ver figura 4).



a)



b)

Figura 10. a) Gráfica J-V para una celda OPV típica. Geométricamente, el factor de llenado (FF) puede visualizarse como la razón de áreas del rectángulo gris y el rectángulo punteado ($P_{max}/V_{oc}J_{sc}$). b) Fotografías de celdas solares con el metal de Wood como cátodo y fabricadas en el CIO.

GPOM y proyecto CONACyT-SENER

Remarcamos que en el GPOM de la División de Fotónica del CIO se ha consolidado en los últimos años una línea de investigación sobre fotónica y opto-electrónica basada en materiales orgánicos y sus aplicaciones. Esta línea de investigación ha sido producto del trabajo multidisciplinario, a través de una estrecha colaboración con investigadores de distintos departamentos de Química y Ciencias de Materiales. Mediante el diseño, la síntesis y la modificación (ingeniería molecular) de diversas estructuras químicas, así como su caracterización eléctrico-mecánica, óptica y aplicaciones foto-electrónicas, se han logrado algunos resultados significativos que nos

han dado experiencia para desarrollar celdas OPVs eficientes. Hasta donde sabemos, este grupo es -a nivel nacional- el que ha logrado mayores aportaciones científicas en el área de la fotónica y opto-electrónica orgánicas. Es en este sentido que en el GPOM-CIO, en conjunto con grupos de Química y Ciencias de Materiales de distintas instituciones como la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV-DF), la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), la Universidad Autónoma del Estado de México-UNAM (UAEMex-UNAM), la Universidad Autónoma de la Ciudad de México (UACM), la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEMor), entre otras, se realiza el diseño-síntesis de diversos compuestos, así como estudios químicos, eléctricos, estructurales y ópticos sobre una variedad de nuevos materiales orgánicos fotónicos (en los que el uso en concreto es la fabricación de celdas solares). El GPOM-CIO, conjuntamente con colaboradores de la UNAM, CINVESTAV-DF y UAM (España), tiene aprobado el proyecto CONACyT-SENER 153094 (2011) "Diseño y desarrollo de celdas solares orgánicas (OPVs) eficientes para la generación de energía eléctrica limpia". El objetivo principal de este proyecto es que en México se logren eficiencias arriba del 6 %. En el presente, en el CIO se han logrado eficiencias del 2,2 %, resaltando que su fabricación ha sido de manera 'artesanal' al no contar aún con el equipo requerido (el cual está en proceso de adquisición) para la elaboración de estos dispositivos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado una visión actual y general del desarrollo de las celdas solares basadas en materiales orgánicos. Este tipo de celdas generan energía eléctrica y, conjuntamente con otras fuentes de energía renovables, serán las fuentes de energía del futuro. Para sustituir las fuentes de energía no renovables, se tendrá que recurrir a diversas tecnologías que satisfagan nuestras necesidades actuales de consumo energético. Las celdas OPVs pertenecen a una de esas tecnologías y actualmente buscan complementar y/o sustituir en lo posible el uso de la tecnología basada en materiales inorgánicos. Entre las ventajas de las celdas OPVs, se tiene el costo menor en la producción de energía, ya que no se requiere de laboratorios sofisticados, de alto costo y de mantenimiento elevado; asimismo, se cuenta con la ventaja de generar menor cantidad de contaminantes durante su producción. Para un mayor éxito de las celdas OPVs, es necesario, aparte de la búsqueda de una mayor eficiencia

de conversión, incrementar su tiempo de vida y tener una tecnología adecuada para el almacenamiento de la energía eléctrica producida.

Para lograr el incremento en eficiencias de conversión es necesario enfocar esfuerzos globales en tres direcciones:

- 1) síntesis de nuevos materiales orgánicos capaces de absorber la mayor cantidad de luz solar -principalmente en la región visible y cercano infrarrojo (calor)-, foto-generando cargas eléctricas y posibilitando el transporte interno de las mismas;
- 2) aumento de la eficiencia, combinando diferentes materiales con novedosas arquitecturas e ingenierías de las celdas y métodos de fabricación;
- 3) comprensión fundamental de los fenómenos físico-químicos involucrados (estudios espectroscópicos) y el funcionamiento global de las celdas OPVs.

Recientemente, la compañía Samsung ha reportado eficiencias de conversión del 10 % para las celdas OPVs, mientras que los laboratorios de investigación en diversas universidades reportan eficiencias principalmente en el rango de 3 %-5 %. Por lo que respecta a nuestro país, el GPOM y colaboradores han reportado eficiencias de 2,2 %, pero tienen el compromiso de aumentarla a un 6 % en los próximos tres años.

AGRADECIMIENTOS

El GPOM-CIO agradece la colaboración de los colegas Rosa Santillan, Giovana Granados y Eusebio Juaristi del CINVESTAV-DF; Norberto Farfán y Héctor García Ortega de la UNAM; Tomás Torres de la UAM, España; Bernardo Frontana-Urbe del CCIQS UAEMex-UNAM. Todos ellos colegas investigadores químicos que han desarrollado y están desarrollando ideas para lograr la síntesis de muchas de los compuestos orgánicos que han sido trabajados en nuestros laboratorios. Nuestro agradecimiento a José Alfredo Del Oso de la UACM y CCIQS UAEMex-UNAM, así como a Jasinto Robles que realizaron una estancia sabática dentro del grupo y que participaron activamente en nuestro trabajo cotidiano. Agradecemos también las contribuciones en aspectos teóricos de celdas OPVs de Jairo Nolasco, quien recientemente se adhirió al GPOM a través de una Repatriación CONACyT. También agradecemos la invaluable labor de los estudiantes del grupo que constantemente han realizado diversas tareas de apoyo para este y otros trabajos; en particular, mencionamos el gran trabajo desarrollado por José Francisco Salinas en el campo de celdas solares orgánicas. Agradecemos

a Martín Olmos, técnico de nuestros laboratorios por su invaluable asistencia técnica. También nuestro agradecimiento a los dos árbitros que revisaron este artículo por sus valiosos comentarios.

REFERENCIAS

- [1] Sun, S.-S. and Sariciftci, N. S. (eds.) (2005). *Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices*. CRC Press Taylor and Francis Group. USA.
- [2] Brabec, C., Scherf, U. and Dyakonov, V. (eds.) (2008). *Organic Photovoltaics*. Wiley VCH. Germany
- [3] Pagliaro, M., Palmisano, G. and Cirimina, R. (2008). *Flexible solar cells*. Wiley VCH. Germany
- [4] Hadziioannou, G. and van Hutten, P. F. (eds.) (2000). *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering*. Wiley-VCH. Germany.
- [5] Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Miranda, M. L., Vázquez-Córdova, S., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O. and Ortiz-Gutiérrez, M. (2008). Two examples of organic opto-electronic devices: Light emitting diodes and solar cells. *Am. J. Phys.* 76: pp. 1130-1136.
- [6] Borsenberger, P. M. and Weiss, D. S. (1998). *Organic Photoreceptors for Xerography*. Marcel Dekker Inc. New York.
- [7] Herrmann, F. and Würfel, P. (2006). The semiconductor diode as a rectifier, a light source, and a solar cell: a simple explanation. *Am. J. Phys.* 74: pp. 591-594.
- [8] Hoppe, H. and Sariciftci, N. S. (2008). Polymer solar cells. *Adv. Polym. Sci.* 214: pp. 1-86.
- [9] Günes, S., Neugebauer, H. and Sariciftci, N. S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* 107: pp. 1324-1338.
- [10] Google imágenes. "OLEDs, displays". Recuperado de http://www.google.com.mx/search?q=OLEDs,+displays&hl=es&dqscr=1&andnord=1&driz=1T4RNON_esMX458MX458&site=webhp&prmd=imvns&source=lnms&dtbm=isch&ei=88JCT8LTFMixiQK5ntHGAAQ&sa=X&oi=mode_lnk&andct=mode&andcd=2&ved=0CEQQ_AUoAQ&biw=1024&bih=626. Consultado: Diciembre 2011
- [11] Solar Photon Conversion. (2010). *Chem. Rev.* 110 (11).
- [12] Schanzel, K. (2010). ACS Cross-Journal Virtual Special Issue on Photovoltaic Materials. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2(6). Recuperado de <http://pubs.acs.org/page/vi/2010/photovoltaic.html>; <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am100400m>. Consultado: Enero 2012
- [13] Hardin, B. E., Hoke, E. T., Armstrong, P. B., Yum, J.-H., Comle, P., Torres, T., Fréchet, J. M. J., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. and McGehee, M. D. (2009). Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes. *Nature Photonics*, July: pp. 406-411.
- [14] Tang, C. W. and Albrecht, A. C. (1975). Photovoltaic effects of metal-chlorophyll-a-metal sandwich cells. *J. Chem. Phys.* 62: pp. 2139-2149.
- [15] Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 48: pp. 183-185.
- [16] Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H.-H., Lee, K., Ma, W., Gong, X. and Heeger, A. J. (2006). New architecture for high efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. *Adv. Mater.* 18: pp. 572-576.
- [17] Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K. and Heeger, A. J. (2009). Bulk heterojunction solar cell with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics* 3: pp. 297-302.
- [18] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. and Warta, W. (2011). *Prog. Photovoltaics* 19(84).
- [19] Nelson, J. (2011). *Materials Today* 14(462).
- [20] R. F. Service. (2011). *Science* 332(293).
- [21] Zhou, H., Yang, Z. and You, W. (2012). Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic solar Cells. *Macromolecules* 45: pp. 607-632.
- [22] Skompska, M. (2010). Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells. *Synthetic Metals* 160: pp. 1-15.
- [23] http://es.wikipedia.org/wiki/Energ%C3%ADas_renovables_en_Alemania. Consultado: Enero 2012
- [24] http://www.gstriatum.com/energiasolar/articulosenergia/88_alemania_lider_energiasolar.html. Consultado: Enero 2012
- [25] (2009). *Nature Photonics* 3: pp. 117-176.
- [26] www.solarmer.com. Consultado: Diciembre 2011
- [27] www.konarka.com. Consultado: Diciembre 2011
- [28] Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J. and Brabec, C. J. (2006). Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* 18: pp. 789-794.
- [29] Berthoa, S., Haeldermans, I., Swinnen, A., Moons, W., Martens, T., Lutsen, L., Vanderzande, D., Manca, J., Senes, A. and Bonfiglio, A. (2007). Influence of thermal ageing on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91: pp. 385-389.
- [30] Krebs, F. C. (2008). Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92: pp. 715-726.
- [31] Krebs, F. C., Gevorgyan, S. A. and Alstrup, J. (2009). A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *J. Mater. Chem.* 19: pp. 5442-5451.
- [32] Krebs, F. C. (2009). All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics* 10: pp. 761-768.
- [33] Krebs, F. C., Tromholt, T. and Jørgensen, M. (2010). Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale* 2: pp. 873-886.
- [34] Krebs, F. C., Nielsen, T. D., Fyenbo, J., Wadstrøm, M. and Pedersen, M. S. (2010). Manufacture, integration and demonstration of polymer solar cells in a lamp for the "Lighting Africa" initiative. *Energy Environ. Sci.* 3: pp. 512-525.
- [35] Krebs, F. C., Fyenbo, J. and Jørgensen, M. (2010). Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *J. Mater. Chem.*, doi: 10.1039/c0jm01178a.

- [36] Berthoa, S., Janssen, G., Cleij, T. J., Conings, B., Moons, Y., Gadisa, A., D'Haen, J., Goovaerts, E., Lutsen, L., Manca, J. and Vanderzande, D. (2008). Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92: pp. 753-760.
- [37] <http://pubs.acs.org/cen/coverstory/88/8834cover.html?featured=1>. Consultado: Enero 2012.
- [38] Rodríguez, M., Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O., Farfán, N. y Santillan, R. (2009). Moléculas orgánicas: nuevos componentes para dispositivos fotónicos y opto-electrónicos. *Acta Universitaria* 19: pp. 105-110.
- [39] Nalwa, H. S. and Miyata, S. (eds.) (1997). *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press. Boca Raton, FL.
- [40] Martínez-Díaz, M. V., de la Torre, G. and Torres, T. (2010). Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics. *Chem. Commun.* 46: pp. 7090-7108.
- [41] Koder, R. L. and Mutter, A. C. (2010). *Protein matrix for light-initiated electron transfer*. Application: WO patent 2010-US31621 2010121259.
- [42] Kitamatsu, M. (2010). *Structures of dyes bonded to conductive substrates, method for formation of the structures, and electrodes and photoelectric converters equipped therewith*. Application: JP patent 2008-332287 2010153293.
- [43] Hasobe, T., Kamat, P.V., Troiani, V., Nathelie, S., Ahn, T. K., Kim, S. K., Kim, D., Kongkanand, A., Kuwabata, S., and Fukuzumi, S. (2005). Enhancement of Light-Energy Conversion Efficiency by Multi-Porphyrin Arrays of Porphyrin-Peptide Oligomers with Fullerene Clusters. *Journal of Physical Chemistry B* 109: pp. 19-23.
- [44] Tomczak, M. M., Gupta, M. K., Drummy, L. F., Rozenzhak, S. M. and Naik, R. R. (2009). Morphological control and assembly of zinc oxide using a biotemplate. *Acta Biomaterialia* 5: pp. 876-882.
- [45] Li, H., Jeffyres, C., Gutu, T., Jiao, J. and Rorrer, G. L. (2009). Peptide-mediated deposition of nanostructured TiO₂ into the periodic structure of diatom biosilica and its integration into the fabrication of a dye-sensitized solar cell device. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1189E: paper 1189-MM1102-1105.
- [46] Muniz, G., Banerjee, I. A., Yu, L., Djalali, R. and Matsui, H. (2005). Controlled nanocrystal growth on sequence peptide coated nanotubes to fabricate Au, Ag, and Ge nanowires. *229th ACS National Meeting*. San Diego, CA, United States.
- [47] Han, T. H., Moon, H. S., Hwang, J. O., Seok, S. I., Im, S. H., Kim, S. O., (2010). Peptide-templating dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* 21: pp. 185601/185601-185601/185606.
- [48] Imanisi, Y. (2001). Construction of polypeptide supermolecular devices. *Materials Integration* 14: pp. 23-28.
- [49] Hagens, L., Reça, M., Warner, M., Kuciauskas, D. and Caputo, G. A. (2010). Artificial photosynthetic antennas from the self-assembly of peptide-porphyrin complexes. *240th ACS National Meeting*. Boston, MA, United States.
- [50] Gregory, A. C. and Kuciauskas, D. (2010). Development of Artificial Antennas from the Self-Assembly of Peptide-Porphyrin Complexes. *41st Middle Atlantic Regional Meeting of the American Chemical Society*. Wilmington, DE, United States.
- [51] Cook, P. L., Johnson, P. S., Liu, X., Chin, A.-L. and Himpfel, F. J. (2009). Radiation damage in biomimetic dye molecules for solar cells. *Journal of Chemical Physics* 131: pp. 214702/214701-214702/214706.
- [52] Rodríguez, M., Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Lamére, J. F., Lacroix, P. G., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O., Farfán, N., Santillan, R., Ochoa, M. E. and Nakatani, O. K. (2010). Synthesis and nonlinear optical characterization of novel boronate derivatives of cinnamaldehyde. *New J. Chem.* 33: pp. 1693-1702.
- [53] Rodríguez, M., Maldonado, J. L., Castro-Beltrán, R., Ramos-Ortiz, G., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O., Domínguez, O., Farfán, N., Santillan, R. and Peón, J. (2009). Synthesis and third-order non linear optical studies of a novel four-coordinated organoboron derivative and a bidentate ligand. *Synth.Met.* 159: pp. 1281-1287.
- [54] Salinas, J. F., Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Rodríguez, M., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O., Santillan, R., and Farfán, N. (2011). On the use of Woods metal for fabricating and testing polymeric organic solar cells: an easy and fast method. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95: pp. 595-601.
- [55] Salto, C., Salinas, J. F., Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Rodríguez, M., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O., Del Oso, J.-A. and Ortiz-Gutierrez, M. (2011). Performance of OPVs cells with the eutectic alloy Wood's metal used as cathode and P3HT:PC61BM blend as active layer. *Synthetic Metals* 161: pp. 2412-2416.
- [56] Maldonado, J. L. y Ramos-Ortiz, G. (2008). Opto-electrónica orgánica (plástica); nueva tecnología. *Bol. Soc. Mex Fis.* 22(3): pp. 131-136.
- [57] Vázquez-Córdova, S., Ramos-Ortiz, G., Maldonado, J. L., Meneses-Nava, M. A. and Barbosa-García, O. (2008). Simple assembling of organic light emitting diodes for teaching purposes in undergraduate labs. *Rev. Mex. Fis.* E 54: pp. 146-152.
- [58] a) www.solarschoolhouse.org/history_pv.html; b) www.californiasolarcenter.org/history.html. Consultado: Enero 2012.
- [59] Smestad, G. P. (1998). Education and solar conversion: Demonstrating electron transfer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55: pp. 157-178.
- [60] Mishurny, V. A. y de Anda, F. (2007). Celdas solares, aspectos técnicos y económicos. *Ciencia y Desarrollo* 33(212): pp. 36-54.
- [61] Galán, O. V. (2008). Conversión fotovoltaica: una contribución en la solución de la crisis energética global. *Bol. Soc. Mex Fis.* 22(1): pp. 25-32; 22(2): pp. 85-91.
- [62] Kallmann, H. and Pope, M. (1959). Photovoltaic Effect in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* 30: p. 585.
- [63] Burckstummer, H., Tulyakova, E. V., Deppisch, M., Lenze, M. R., Kronenberg, N. M., Gsanger, M., Stolte, M., Meerholz, K. and Würthner, F. (2011). Efficient Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells by Antiparallel Supramolecular Arrangement of Dipolar Donor-Acceptor Dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50: pp. 11628-11632
- [64] Sun, Y., Welch, G. C., Leong, W. L., Takacs, C. J., Bazan, G. C. and Heeger, A. J. (2012). Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7 % efficiency. *Nature Materials* 11: pp. 44-48

- [65] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Eklund, P.C. (1996). *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press. San Diego, CA.
- [66] Nalwa, H. S. (ed.) (1997). *Handbook of conductive molecules and polymers*. John Wiley and Sons Ltd. Chichester.
- [67] Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. and Wudl, F. (1992). Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* 258: p. 1474.
- [68] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J., Wudl, F. and Heeger, A. J. (1995). Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* 270: p. 1789.
- [69] Clarke, T. M. and Durrant, J. R. (2010). Charge photogeneration in solar cells. *Chem. Rev.* 110: p. 6736.
- [70] Jeffrey, J., Senatore, M. L., Heeger, A. J. and Bazan, G. C. (2009). The Role of Processing in the Fabrication and Optimization of Plastic Solar Cells. *Adv. Mater.* 21: p. 1521.
- [71] Inganäs, O., Zhang, F., Tvingstedt, K., Andersson, L. M., Hellström, S. and Anderson, M. R. (2010). Polymer Photovoltaics with Alternating Copolymer/Fullerene Blends and Novel Device Architectures. *Adv. Mater.* 22: p. E100.
- [72] Matsuo, Y., Sato, Y., Niinomi, T., Soga, I., Tanaka, H. and Nakamura, E. (2009). Columnar Structure in Bulk Heterojunction in Solution-Processable Three-Layered p-i-n Organic Photovoltaic Devices Using Tetrabenzoporphyrin Precursor and Silylmethyl[60]fullerene. *J. Am. Chem. Soc.* 131: p. 16048.
- [73] Beek, W. J. E., Wienk, M. M., Kemerink, M. and Yang, X. (2005). Hybrid Zinc Oxide Conjugated Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.* 109: p. 9505.
- [74] Arci, E., Sariciftci, N. S. and Meissner, D. (2003). Hybrid solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices. *Adv. Mater.* 13: p. 165.
- [75] Dennler, G., Scharber, M. C., Ameri, T., Denk, P., Forberich, K., Waldauf, C. and Brabec, C. J. (2008). Design Rules for Donor in Bulk-Heterojunction Tandem Solar Cells Towards 15% Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* 20: p. 579.
- [76] Hains, A. W., Liang, Z., Woodhouse, M. A. and Gregg, B. A. (2010). Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaics Cells. *Chem. Rev.* 110: p. 6689.
- [77] Alam, M. M. and Jenekhe, S. A. (2004). *Chem. Mater.* 16: p. 4647.
- [78] Zhang, F., Johansson, M., Anderson, M. R., Hummelen, J. C. and Inganäs, O. (2002). Polymer Photovoltaic Cells with Conducting Polymer Anodes. *Adv. Mater.* 14: pp. 662-665.
- [79] Dennler, G., Scharber, M. C. and Brabec, C. J. (2009). Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction solar Cell. *Adv. Mater.* 21: p. 1323.
- [80] Bottari, G., de la Torre, G., Guldi, D. M. and Torres, T. (2010). Covalent and Noncovalent Phthalocyanine-Carbon Nanostructure Systems: Synthesis, Photoinduced Electron Transfer, and Application to Molecular Photovoltaics. *Chem. Rev.* 110: pp. 6768-6816.