



HAL
open science

Sintesis y propiedades fotovoltaicas de oligomero hexatienilenovinileno ralificado en celdas solares organicas con heterounion planar

Francisco Martinez, Gloria Neculqueo, Christian Bernède, Linda Cattin,
Mohammed Makha

► To cite this version:

Francisco Martinez, Gloria Neculqueo, Christian Bernède, Linda Cattin, Mohammed Makha. Sintesis y propiedades fotovoltaicas de oligomero hexatienilenovinileno ralificado en celdas solares organicas con heterounion planar. *Technology Letters*, 2014, 1 (9), pp.5-14. hal-03350384

HAL Id: hal-03350384

<https://hal.univ-angers.fr/hal-03350384>

Submitted on 21 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Síntesis y propiedades fotovoltaicas de oligómero hexatienilenovinileno ramificado en celdas solares orgánicas con heterounión planar

(Synthesis and photovoltaic properties of branched
hexathienylene vinylene oligomer in planar heterojunction
organic solar cells)

Francisco Martínez*¹, Gloria Neculqueo¹, Jean Christian Bernède², Linda Cattin³,
Mohammed Makha².

¹Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Casilla 2777 Santiago, Chile

²L'UNAM, Université de Nantes, MOLTECH-Anjou, CNRS, UMR 6200, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, Nantes, F-44000 France.

³Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS, UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France

* Autor correspondiente Tel.: +56229784233/+ 56229784230,
Email: polimart@ing.uchile.cl

Resumen: Un nuevo oligómero ramificado hexatienilenovinileno, (E)-Bis 1,2 (5,5"-dimetil-(2,2 ': 3', 2"-tertiofeno) vinileno (HTV) se ha utilizado como donante de electrones en una celda solar orgánica (CSO) con heterounión plana . El aceptor de electrones utilizado es el fullereno (C₆₀), el cátodo una película de aluminio, mientras que como ánodo se utilizó el vidrio ITO (óxido de Indio-estaño). Una capa tampón ánodo híbridade MoO₃ y CuI se utilizó entre el vidrio ITO y la electrodonor. Se estudió en este trabajo, el efecto del espesor de la película de HTV, espesor y velocidad de depósito de CuI en el rendimiento de las celdas solares. Se ha encontrado que la estructura MoO₃ / CuI con 1.5 nm de CuI, depositado a 0.005 nm/s y un espesor óptimo del HTV de 22 nm, logra una eficiencia de (η) de 1,47%. Este oligómero hexatienileno vinileno ramificado emerge como un compuesto donador de electrones prometedor que puede ser posteriormente investigado en diferentes combinaciones de capas de relleno y estructuras de CSO.

(Abstract: A novel branched sexithienylene vinylene oligomer, (E)-Bis-1,2-(5,5''-Dimethyl-(2,2':3',2''-terthiophene)vinylene has been used as electron donor in a planar heterojunction Organic Photovoltaic cell (OPV). The electron acceptor was the fullerene (C₆₀) and the cathode was an aluminum film, while ITO glass was used as anode. A hybrid anode buffer layer of MoO₃ and CuI was used between the ITO glass and the

electrodonor. The effect of the thickness of the branched sexithienylene vinylene film, thickness and deposit rate of CuI on the solar cells performances was studied. In the present work, it has been found that MoO₃/CuI structure with 1.5 nm of CuI, deposited at 0.005 nm/s and the optimum branched sexithienylene vinylene thickness of 22 nm, efficiency (η) of 1.47 % could be achieved. This branched sexithienylene vinylene oligomer emerges as a promising electron donor compound which can be further be investigated in different combination of buffer layers and structures of OPV)

Palabras claves: oligómero ramificado, hexatienilenovinileno, celdas fotovoltaicas orgánicas, heterouniones planas,

1. Introducción

Las celdas solares orgánicas (CSO) han recibido considerable atención como una alternativa atractiva a los dispositivos fotovoltaicos basados en compuestos inorgánicos. Diferentes configuraciones de celdas se emplean para mejorar la absorción de fotones, separación de carga y transporte en las celdas solares orgánicas [1]. Por lo general, las celdas solares orgánicas de plástico se basan ya sea en dos capas superpuestas o en una mezcla homogénea de dos materiales orgánicos [2]. La mezcla homogénea de dos materiales orgánicos se basa en una arquitectura de heterounión en masa (Bulk Heterojunction, BHJ), donde una molécula aceptora de electrones (AE) se dispersa en un donador de electrones (DE), normalmente un polímero conjugado [3]. La unión BHJ permite mejorar la eficiencia de energía mediante el aumento de la zona de interfase entre el DE y AE, a través de una segregación de fase espontánea de ambas fases. Sin embargo, tal separación resulta en una morfología desordenada de fase, con "callejón sin salida" que impide el transporte de carga a los electrodos [4].

Mejoras recientes en rendimientos de celdas solares orgánicas con moléculas pequeñas han promovido un creciente

interés por estos dispositivos [5]. Las celdas con moléculas pequeñas se basan en una bicapa orgánica intercalada entre

dos electrodos. Uno de estos electrodos debe ser transparente y el otro debe ser altamente reflexivo. La bicapa es una heterounión, entre el DE y el AE. Uno de los materiales orgánicos debe absorber la luz; por lo general es el donador de electrones. Respecto los electrodos, el aluminio se utiliza a menudo como cátodo reflexivo, el ánodo conductor transparente, que da las mejores prestaciones, es el óxido de indio y estaño (ITO). Sin embargo, a menudo, el intercambio de portadores en la interfaz material orgánico / electrodo es un factor limitante del rendimiento del dispositivo. El rendimiento de colección de huecos por el ánodo debe ser alta, debe ser electrón selectiva y el inverso debe ser cierto en el lado del cátodo. Idealmente, HOMO del donante (Orbital Molecular más alto ocupado) debe coincidir con la función de trabajo del ánodo [6] y el LUMO (Orbital Molecular más bajo desocupado) debe coincidir con la función de trabajo del cátodo.

En este trabajo, un nuevo absorbedor de luz, el hexatienilenovinileno, (E)-Bis 1,2 (5,5"-dimetil-(2,2 ': 3', 2"-tertiofeno) vinileno (HTV) (Figura 1) se presenta para una CSO con una heterounión

planar. La heterounión planar se adapta bien a la investigación de nuevos materiales, debido a que estos materiales pueden ser caracterizados de forma independiente antes que la fabricación de los dispositivos y muchos parámetros pueden determinarse experimentalmente, tales como absorción de la luz, HOMO, LUMO y la morfología de las películas delgadas. Por lo tanto, en el presente trabajo, después de describir la síntesis química del HTV, se presentan las propiedades de estas películas delgadas depositadas sobre el electrodo transparente.

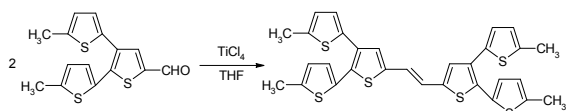


Fig. 1. Síntesis de la molécula hexatienileno vinileno ramificada (HTV)
Fig. 1. Synthesis of the branched hexathienylene vinylene molecule (HTV)

Para el estudio de la CSO con heterounión planar, con el fin de lograr una buena adaptación de banda, se introdujo una capa tampón de ánodo (CTA) entre la DE y el vidrio ITO, de manera de mejorar la función de trabajo del ITO, mientras que una capa de bloqueo de excitones (CBE) se introdujo entre el AE y el cátodo. Acerca de la CTA, hemos demostrado que una película ultra fina de oro [7] y / o una película delgada de MoO₃ [8] son altamente eficientes. Más recientemente, se demostró que las CTA dobles también se pueden utilizar para optimizar los rendimientos de los dispositivos. En realidad se demostró que el uso de una CTA de CuI mejora significativamente la corriente de corto circuito J_{sc}, pero va en detrimento de la tensión de circuito

abierto Voc. Sin embargo, hemos demostrado que el uso de una capa híbrido doble tampón del ánodo (DTCA) MoO₃ / CuI puede contrarrestar este efecto perjudicial y conducir a altos valores FF y J_{sc} mientras se mantiene Voc, por lo tanto dando como resultado un aumento significativo de la eficiencia de conversión de [9]. Por esta razón, en el presente trabajo, se utilizó MoO₃ / CuI.

Se demuestra que, para espesores optimizados de la capa de absorción de HTV y de la capa de CuI, se consiguen promisorias eficiencias en las CSO.

2. Experimental

2.1 Síntesis y caracterización de (E) Bis-1,2- (5,5''-Dimetil- (2,2 ': 3', 2''-tertiofeno) vinileno

A una solución de 1 g de 5,5''-dimetil-2,2'.3', 2''-tertiofeno-5'-carbaldehído [10] en 13 ml de THF anhidro se añade 1 ml de tetracloruro de titanio a -18 ° C en atmósfera de argón. La mezcla se agitó durante media hora a -18 ° C. A esta solución se añadieron 1,19 g de polvo de zinc en pequeñas porciones durante 10-15 min. La mezcla se agitó durante 40 min. a -18 ° C y luego se calentó gradualmente a temperatura ambiente y después se calentó a reflujo durante la noche. Luego, la mezcla se enfrió en un baño de hielo-agua y se añadieron 50 ml de solución acuosa de carbonato sódico al 10%. La capa acuosa se extrajo con cloroformo (3x50 ml). Las capas orgánicas combinadas se filtraron y se lavaron con agua hasta pH neutro. La capa orgánica se secó sobre MgSO₄ anhidro. El producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando hexano como eluyente, dando un sólido

amarillo anaranjado. (0,81 g; 86% de rendimiento). FT-IR (KBr, cm⁻¹); 3065, 3004, 2912, 2854, 1749, 1616, 1535, 1476, 1436, 1374, 1192, 1156, 1031, 924, 837, 794, 617, 564, 520, 418. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 7.02 (2H, s), 6.97 (2H, d, J=3.5 Hz), 6.92 (2H, s), 6.89 (2H, d, J=3.5 Hz), 6.67 (4H, m), 2.49 (12H, m). ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) 141.5, 140.2, 139.8, 134.8, 132.8, 132.0, 130.9, 129.3, 127.6, 126.7, 125.5, 125.3, 121.3, 15.47, 15.43, HRMS (MALDI-TOF) calc. para C₃₀H₂₄S₆⁺, 576.90; encontrado : 576.02

2.2 Fabricación de las celdas solares

Los sustratos de vidrio recubiertos de ITO, se obtuvieron comercialmente de SOLEMS. Las dimensiones del sustrato estándar fueron 25 mm por 25 mm. Dado que el sustrato de vidrio está enteramente cubierto con ITO, una parte de ITO debe ser eliminado para obtenerlo como electrodo. Después de enmascarar una banda de 25 mm por 17 mm, el ITO fue tratado con HCl+ Zn como agente de ataque [11].

Luego de fregar con jabón, estos sustratos se enjuagan con agua desionizada corriente. Entonces los sustratos se secan con un flujo de argón y se llevan a una cámara de vacío (10⁻⁴Pa).

Como se mencionó anteriormente, el donador de electrones utilizado fue un nuevo oligómero ramificado hexatienileno vinileno HTV (Figura 1). El aceptor de electrones fue el fullereno (C₆₀). El cátodo es una película de aluminio. La CTA utilizada es la doble capa de MoO₃ / CuI. En realidad, ya hemos demostrado, como veremos más

adelante, que esta doble CTA permite lograr eficiencias optimizadas [9]. La CBE utilizada, es el aluminio tris (8-hidroxiquinolina) (Alq₃). El Alq₃ ha sido elegido porque se ha demostrado que permite el crecimiento de celdas solares con una mayor vida útil, por otra parte, se ha demostrado ser una capa tampón muy eficiente en otros artículos [12]. Estos productos químicos han sido proporcionados por Aldrich. Ellos fueron utilizados sin purificación. De hecho, se ha demostrado que, utilizando la misma carga en el crisol de evaporación, hay una " auto purificación" del producto durante las deposiciones de película fina al vacío [13].

Los componentes MoO₃, CuI, HTV, C₆₀, Alq₃ y Al fueron depositados en un vacío de 10⁻⁴Pa. La velocidad de deposición de la película delgada y su espesor se estimaron in situ con un monitor de cuarzo. La velocidad de deposición y el espesor de la capa de MoO₃ fueron 0,02 y 3 nm/s, respectivamente [8]. En el caso de CuI la velocidad de deposición tiene una fuerte influencia sobre las propiedades de las celdas [14]. En efecto, hay que depositar esta película muy lentamente para evitar el efecto de la corriente de fuga. Por lo tanto, la película CuI se depositó a una velocidad de 0.005 nm/s y su espesor se limitó a 1,5 nm. Las velocidades de deposición y espesores finales fueron 0,05 nm/s y 40 nm en el caso de C₆₀ y 0,1 y 9 nm para Alq₃. Estos espesores fueron elegidos después de la optimización [11]. Se estudió el efecto del espesor de la película de HTV en la eficiencia de las CSO durante el presente trabajo. Luego de la deposición de la película delgada de material orgánico, los electrodos superiores de aluminio se evaporaron térmicamente, sin romper el

vacío, a través de una máscara con 2 mm x 8 mm de área activa.

Finalmente, las estructuras utilizadas fueron: vidrio / ITO (100 nm) / MoO₃ (3 nm) / CuI (1.5 nm) / HTV (e nm) / C₆₀ (40 nm) / Alq₃ (9 nm) / Al (120 nm)

2.3 Caracterización técnica

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C RMN se registraron en un espectrómetro Bruker 300 MHz. (¹H: 300 MHz; ¹³C: 75 MHz) utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Espectro de masas de alta resolución fue obtenido en un espectrómetro de masas ESI-TOF LCT Premier XE .

Caracterizaciones eléctricas se realizaron con un aparato de ensayo I-V automatizado, bajo oscuridad e iluminación con un simulador solar AM 1,5. El rendimiento de las celdas fotovoltaicas se midieron usando un simulador solar calibrado (Oriel 300W) a 100 mW/ cm² con intensidad de la luz ajustado con una celda de referencia fotovoltaica (0,5 cm² de celda solar CIGS, calibrado en NREL, EE.UU.). Las mediciones se realizaron en atmósfera ambiente. Todos los dispositivos fueron iluminados a través de electrodos de TCO.

La sección de morfología y estructura transversal se observa a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) con un Microscopio JEOL 6400F en el "Centro de micro-caractérisation de l'Université de Nantes". Espectros de transmisión óptica se registraron con un espectrofotómetro Carry. La transmisión óptica se midió a longitudes de onda de 2 a 0,25 μm.

3. Resultados experimentales

En el presente trabajo, se ha sintetizado un nuevo oligómero ramificado hexatienileno vinileno, HTV, que consiste en dendron, basado con brazos de tiofeno unido a un núcleo vinileno. El esquema sintético de este nuevo semiconductor se representa en la Fig. 1. El material obtenido se sintetiza a través de la reacción de McMurry [15]. La estructura del HTV fue confirmado por métodos espectroscópicos tales como RMN, FT-IR y espectroscopía de masas. El HTV es soluble en disolventes orgánicos comunes tales como cloroformo, THF, y diclorometano, pero en disolventes polares tales como metanol y etanol fue ligeramente soluble.

Cuando se deposita en forma de película delgada, el HTV presenta una morfología muy homogénea (Figura 2), que permite la prevención de corrientes de fuga en las CSO.

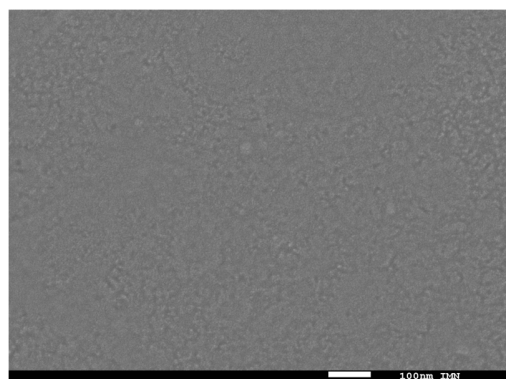


Fig. 2. microfotografías de una película hexatienileno vinileno ramificada (20 nm) depositada sobre un / ITO / MoO₃ estructura de vidrio / CuI.

Fig. 2. Microphotographs of a sexithienylene vinylene film (20 nm) deposited onto a glass/ITO/MoO₃/CuI structure.

Los espectros de absorción de HTV en solución de cloroformo se muestran en la figura 3

En el caso de película delgada, el espectro de absorbancia no es tan bien resuelto como en solución. Se puede observar que el valor de absorción umbral es de alrededor de 538 nm. Se puede estimar aproximadamente que esta energía umbral corresponde al band gap óptico de la película delgada de HTV, lo que significa que su intervalo de banda es de aproximadamente 2,30 eV. Este-

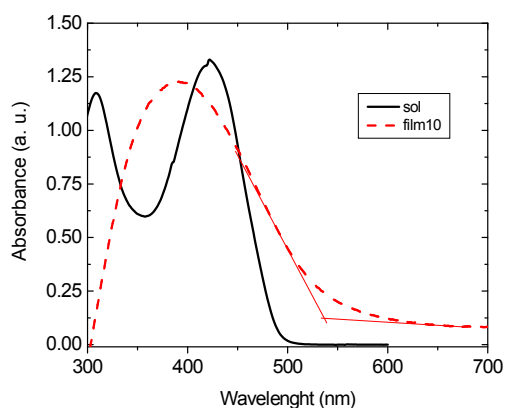


Fig. 3. absorción óptica de hexatienileno vinileno ramificada en forma de película delgada (- - -) y en solución en cloroformo (—).

Fig. 3. Optical absorption of branched hexathienylene vinylene in thin film form (- - -) and in chloroform solution (—).

valor es menor que el medido cuando el HTV está en solución de cloroformo. En ese caso la banda prohibida se estima en alrededor de 2,48 eV, con un valor de absorción umbral de alrededor de 500 nm. Esto significa que hay un claro desplazamiento hacia el rojo del espectro de absorbancia de la película delgada.

Además se puede observar que el pico de absorbancia de la película delgada es más ancho que el de la solución. El espectro de absorbancia, en solución diluida está determinado principalmente por las propiedades electrónicas de las moléculas monoméricas individuales. En el caso de películas delgadas, es decir, en el estado sólido, el espectro de absorbancia está modificado por las interacciones intermoleculares significativas del empaquetamiento de las moléculas resultando en diferentes grados de superposición de electrones π de las moléculas adyacentes, lo que justifica el desplazamiento hacia el rojo del espectro de absorción de las películas delgadas.

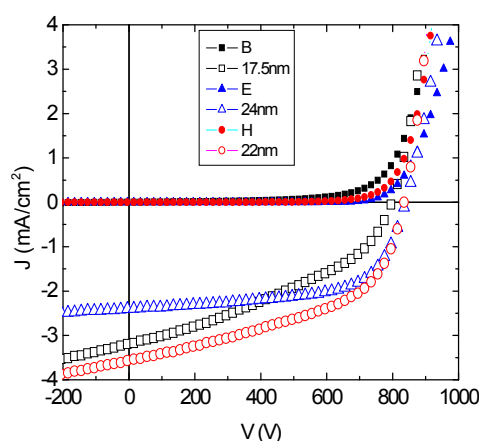


Fig. 4. JV características típicas de celdas de OPV con un espesor hexatienileno vinileno de 22 nm (●), 17,5 nm (■) y 24 nm (▲), en la oscuridad (símbolo completo) y bajo iluminación solar de la simulación AM1.5 (100 mW / cm²) (símbolo de apertura).

Fig. 4. Typical J-V characteristics of OPV cells with a branched sexithienylene vinylene thickness of 22 nm (●), 17.5 nm (■) and 24 nm (▲), in the dark (full symbol) and under illumination of AM1.5 solar simulation (100 mW/cm²) (open symbol).

Luego de las caracterizaciones, la película delgada de HTV se introdujo, como una capa donante de electrones, en las CSO. Un estudio sistemático de la influencia del espesor HTV (e) en los rendimientos de celdas solares se hizo a partir de $e = 17,5$ nm a $e = 24$ nm.

La Figura 4 muestra las características I-V de las celdas solares orgánicas típicas con un espesor HTV de 17,5 nm, 24 nm y 22 nm, este último valor corresponde al espesor óptimo.

La tensión de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de celdas de energía (η) se presentan en la Tabla 1

| HTV espesor (nm) | CuI espesor (nm) | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA/cm ²) | FF (%) | η (%) | R_s (Ω) | R_p (Ω) |
|------------------|------------------|--------------|--------------------------------|--------|------------|--------------------|--------------------|
| 17.5 | 1.5 | 0.80 | 3.13 | 38 | 0.97 | 26 | 560 |
| 18.5 | 1.5 | 0.80 | 3.14 | 40 | 1.00 | 24 | 560 |
| 20 | 1.5 | 0.81 | 3.18 | 46 | 1.17 | 16 | 567 |
| 22 | 1.5 | 0.84 | 3.60 | 50 | 1.47 | 24 | 660 |
| 24 | 1.5 | 0.84 | 2.40 | 63 | 1.27 | 45 | 2400 |
| 24 | 3.0 | 0.65 | 5.05 | 37 | 1.22 | 9 | 250 |

Tabla 1: Datos de rendimiento fotovoltaicos en condiciones AM1.5 de celdas solares con diferentes espesores hexatienileno vinileno.

Table 1: Photovoltaic performance data under AM1.5 conditions of solar cells with different branched hexathienylene vinylene thickness

Los resultados presentados corresponden a espesores críticos de HTV. Las eficiencias óptimas se logran para un espesor de HTV de alrededor de 22 nm. Para las películas de HTV más delgadas, los parámetros de todas las CSO disminuyen con una fuerte degradación

del FF. Para las películas más gruesas de HTV, si FF continúa aumentando, J_{sc} disminuye significativamente, todo esto resulta en una disminución de la eficiencia de las celdas CSO. Dado que se demostró que la CTA, CuI, permite mejorar la corriente de las celdas de CSO [9, 14], tratamos de evitar el efecto negativo del aumento del espesor de HTV en la resistencia en serie (R_s) mediante el aumento del espesor de CuI. Se puede observar en la Tabla 1 que, en realidad, R_s se reduce significativamente, lo que resulta en una mejora significativa de la corriente de cortocircuito. Sin embargo, al mismo tiempo, la resistencia en paralelo (R_p) disminuye fuertemente, lo que induce una degradación significativa de la tensión de circuito abierto y factor de llenado y, finalmente, de la eficiencia de las celdas CSO.

Por lo tanto, como se mostró anteriormente el DTCA más eficiente consiste en una estructura MoO_3 / CuI con 1,5 nm de CuI y un espesor óptimo HTV de 22 nm.

4. Discusión

Las propiedades ópticas del HTV sintetizado fueron investigados por UV / vía espectroscopia en solución de CHCl_3 y de estado sólido.

Al comparar la estructura y el máximo de absorción del HTV con oligotiofenos de cadena lineal, se observa que la absorción máxima de HTV (427nm), está entre pentatieno (416 nm) y hexatieno (434 nm) [16]. Esta alta absorción se debe a una conjugación extendida, dado que a diferencia de oligómeros lineales de tieno, el grupo vinilo evita una rotación libre entre los anillos aromáticos, por lo que se produce una estructura más coplanar y de esta manera la deslocalización de los electrones π es mayor entre anillos aromáticos y grupo vinileno. Este efecto de grupo vinileno también se confirma por el desplazamiento hacia el rojo de la absorción máxima cuando se compara con una estructura similar de octitieno sin el grupo vinileno, que tiene una banda máxima de absorción a 300 y 350 nm [17], lo que resulta en un valor de banda prohibida de 2.88 eV, valor más alto que el de nuestro HTV.

Los J-V característicos medidos en la oscuridad muestran que las celdas CSO estudiados presentan la forma típica de rectificación de un diodo con una tensión de umbral alta. Este alto voltaje de umbral permite la obtención de un alto valor de Voc cuando el dispositivo está sometido a irradiación de luz.

El Voc aumenta gradualmente a medida que el espesor del HTV aumenta, lo que está de acuerdo con estudios anteriores [18]. De hecho, el espesor de la película orgánica es muy pequeña, cualquier defecto en su crecimiento puede inducir alguna limitación sobre Voc. Cuando el

espesor de película orgánica aumenta, hay una disminución de la incidencia de estos efectos secundarios sobre Voc.

La corriente de corto circuito está limitada por la absorción de luz, la separación de cargas y la eficiencia de recolección. Se sabe que el material orgánico tiene coeficiente de absorción muy alto, de manera que sólo 100 nm son necesarios para absorber la luz si se utiliza un contacto posterior reflexivo (como aluminio). Después de la formación y absorción de fotones excitones, los excitones deben llegar a un interfase DE/AE para la disociación. Sin embargo, el rango de difusión de excitones en materiales orgánicos antes de una desexcitación es de alrededor de 10-15 nm, lo que significa que la distancia entre un sitio de creación de excitones y la interfase no debe ser superior a esta longitud de difusión

Además, después de la separación de cargas, ellos deben ser recogidos por los electrodos sabiendo que la movilidad de carga es muy pequeña en materiales orgánicos. Todo esto significa que es necesario determinar el espesor que permita obtener el mejor compromiso entre la absorción de fotones y la colección de portadores de carga.

Las pendientes en el punto de cortocircuito y en la tensión de circuito abierto son los valores inversos de la resistencia en paralelo (R_p) y la resistencia en serie (R_s) del esquema de circuito equivalente de una celda solar, respectivamente. Hasta 22 nm de HTV, R_s y R_p no varían fuertemente y aumenta J_{sc} lentamente con el espesor. Más allá de 22 nm, R_s y R_p aumentan de manera significativa y J_{sc} disminuye fuertemente, lo que indica que la recolección de carga y absorción óptica se maximizaron en un

espesor de HTV de 22 nm. Sorprendentemente, el valor FF aumenta continuamente con el espesor de HTV. Un valor alto de FF se puede atribuir a Rs baja o alta Rp [19]. Podemos ver en la tabla 1 que Rp aumenta cuatro veces, mientras que Rs no se duplica, lo que puede explicar esta evolución de FF.

Cuando se utiliza una película de CuI de mayor espesor, se puede observar en la Tabla 1 que, mientras que hay un fuerte aumento de la J_{sc}, Voc y FF disminuyen, lo que resulta en una eficiencia más pequeña de las CSO. La variación de los diferentes parámetros de estas celdas está en buen acuerdo con la evolución de Rs y Rp. Realmente, el valor de Rs es la más pequeña obtenida en este trabajo, lo que justifica el alto valor J_{sc}, mientras Rp es el valor más pequeño jamás obtenido, lo que justifica el pequeño valor de FF y Voc. Ya hemos demostrado que, si CuI permite la mejora de la conductividad de las películas orgánicas [20], también tiende a crecer de forma no homogénea [21], lo cual puede inducir a trayectorias de fuga del corriente a través del dispositivo y permite que disminuya Rs y Rp y por lo tanto aquí también es necesario optimizar el espesor de CuI. El presente estudio confirma que el espesor óptimo de CuI es de 1,5 nm, cuando se deposita a 0,005 nm/s.

5. Conclusión

Un nuevo derivado de oligómero ramificado hexatienilenovinileno, HTV, se sintetizó usando la reacción Mc Murry, a partir de 5"-dimetil-2, 2', 3', 2"-tertiofeno-5'-carbaldehído, con un rendimiento del 86% .

Después de la caracterización, el HTV se utilizó como donante de electrones en las celdas CSO. Se

evidencia que prometedores resultados se consiguen cuando dispositivos optimizados, utilizan la deposición de capa tampón anódica. El espesor óptimo de HTV es de 22 nm, cuando la CTA es MoO₃ (3 nm) / CuI (1,5 nm). Para películas más gruesas de HTV, la resistividad de las películas HTV inducen una disminución de la J_{sc}, mientras que cuando esta película es más delgada Voc y J_{sc} disminuyen debido a los posibles efecto de corriente de fuga que pueden inducir alguna limitación Voc y una absorción de luz más pequeña que induce una limitación J_{sc}. Continuando con estos resultados prometedores, se investigan celdas CSO de oligotiofenos ramificados de mayor longitud que el HTV, por ejemplo octa y decatofenos vinilenos ramificados.

Referencias :

- [1] J. C. Bernède, *Journal of The Chilean Chemical Society*, 53 (2008) 1549-1564.
- [2] P. Kumar and S. Chand, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20 (2012) 377.
- [3] F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, (2009) 394.
- [4] M.-S. Kim, J.-S. Kim, J.C. Cho, M. Shtein, L.J.Guo, J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 123113.
- [5] R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Uhrich, C. Körner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* 24 (2012) 675.
- [6] A. Godoy, L. Cattin, L. Toumi, F. R. Diaz, M.A. del Valle, G. M. Soto, B. Kouskoussa, M. Morsli, K. Benchouk, A. Khelil, J. C. Bernède, *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, 94, (2010) 648.

- [7] J. Ouerfelli, S. OuroDjobo, J.C. Bernède, L. Cattin, M. Morsli, Y. Berredjem, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 198-201.
- [8] L. Cattin, F. Dahou, Y. Lare, M. Morsli, R. Tricot, S. Houari, A. Mokrani, K. Jondo, A. Khelil, K. Napo, J.C. Bernède, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 034507.
- [9] Jean Christian Bernède, Linda Cattin, Mohammed Makha, Victorien Jeux, Philippe Leriche, Jean Roncali, Vincent Froger, Mustapha Morsli, Mohammed Addou, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 110 (2013) 107–114.
- [10] M. Jenart, C. Niebel, J-Y. Balandier, J. Leroy, A. Mignolet, S. Stas, A. Van Vooren, J. Cornil, Y. H. Geerts, *Tetrahedron* 68 (2012) 349-355.
- [11] Y. Berredjem, N. Karst, L. Cattin, A. Lkhedar-Toumi, A. Godoy, G. Soto, F. Diaz, M.A. Del Valle, M. Morsli, A. Drici, A. Boulmouk, A. H. Gheid, A. H. Gheid, A. Khelil, J. C. Bernède, *Dyes and Pigments* 78 (2008) 148-156.
- [12] Y. Lare, B. Kouskoussa, K. Benchouk, S. OuroDjobo, L. Cattin, F.R. Diaz, M. Gacitua, T. Abachi, M.A del Valle, F. Amijo, G.A. East, J. C. Bernède, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 97-103.
- [13] R.F. Salzman, J. Xue, B.P. Rand, A.Alexander, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Organic Electronics* 6, 242 (2005).
- [14] L. Cattin, J.C. Bernède, Y. Lare, S. Dabos-Seignon, N. Stephant, M. Morsli, P.P. Zamora, F.R. Diaz, M.A. del Valle. *Physica Status Solidi a*, 210 (2013) 802-808.
- [15] G. Neculqueo, V. Rojas, A. López, R. Matute, S. O. Vásquez, F. Martínez, *Struct. Chem* (2012) 23: 1751-1760
- [16] F. Martinez, R. Voelkel, D. Naegele and H. Naarmann. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1989), Vol.167, pp227-232
- [17] H-Ch. Wu, W-Y. Lee, Ch.-J. Lin, W-Ch. Chen, *Materials Chemistry and Physics* 138 (2013) 542-552
- [18] J. Kim, S. Yim, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 193303.
- [19] H-W. Lin, H-W. Kang, Z-Y. Huang, C-W. Chen, Y-H. Chen, L-Y. Lin, F. Lin, K-T. Wong, *Org. Electronics* 13 (2012) 1925-1929
- [20] P. P. Zamora, F. R. Díaz, M. A. del Valle, L. Cattin, G. Louarn, J. C. Bernède, *Natural Resources* 4 (2013), 123-133
- [21] M. Makha, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, E. Arca, J. Velez, N. Stephan, M. Morsli, M. Addou, J. C. Bernède, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 51 (2013) 568-582.