

Células solares basadas en plásticos semiconductores

Mariano Campoy Quiles

Instituto de Ciencias de
Materiales de Barcelona
(ICMAB-CSIC).



El rendimiento de las células solares basadas en moléculas y polímeros semiconductores (fotovoltaica orgánica) ha experimentado un vertiginoso progreso desde valores inferiores al 1 % hasta sobrepasar el 10 % en poco más de una década. Esta rápida evolución ha sido motivada por la posibilidad de generar paneles solares flexibles, ligeros y de bajo coste mediante métodos de fabricación parecidos a la impresión de periódicos. En este artículo se revisarán los tres pilares fundamentales sobre los que se ha basado el desarrollo de la tecnología fotovoltaica orgánica y que suponen un cambio conceptual radical con respecto a las tecnologías convencionales. En particular, se describirá la estructura nanoscópica de la capa activa, las nuevas estrategias que persiguen aumentar la absorción de las células solares mediante dispositivos con diseños novedosos y las tendencias actuales en la síntesis de mejores materiales.

Plásticos 2.0

Los polímeros (a veces conocidos como plásticos, aunque no todos lo sean) se han convertido a lo largo del siglo xx en un tipo de materiales omnipresentes en nuestra sociedad debido a sus propiedades mecánicas controlables, a la facilidad de moldear su forma y al bajo coste de producción. El desarrollo de estos materiales ha sido imparable desde que se creó la primera sustancia plástica totalmente sintética en 1907: la baquelita, aquel material duro y resplandeciente de la carcasa de las radios y teléfonos antiguos.

A finales de los años setenta se descubrió (por casualidad) que ciertos polímeros adquieren un aspecto metálico cuando son expuestos a altas concentraciones de moléculas dopantes. Esto llevó a los investigadores a preguntarse: si relucen como metales, ¿conducirán también la corriente eléctrica? La sorprendente respuesta fue que sí, ciertos polímeros podían ser dopados hasta convertirse en conductores. El descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores fue reconocido con el Premio Nobel de Química en el año 2000 a los profesores Alan Heeger, Hideki Sirakawa y Alan MacDiarmid [1]. Desde entonces, han surgido un sinnúmero de nuevas aplicaciones que combinan las características típicas de los plásticos (como la flexibilidad y el fácil procesado) con las propiedades ópticas y eléctricas de los conductores y semiconductores. Algunas de estas tecnologías ya están muy maduras, como es el caso de los diodos emisores de luz orgánicos. Otras, sin embargo, están en proceso de desarrollo, como por ejemplo, transistores de efecto campo (OFET) para producir papel electrónico y piel artificial, interfaces neuronales, o detectores flexibles de rayos X para aplicaciones médicas.

Dentro del campo de la energía, tanto la industria como el mundo académico están aunando sus esfuerzos para desarrollar células solares basadas en semiconductores poliméricos, puesto que esta tecnología podría ser de bajo coste (entre 30 y 50 €/m²) y tendría una huella de carbono pequeña (una décima parte de la correspondiente a la tecnología basada en silicio cristalino) [2]. Si bien el progreso ha sido meteórico en este campo (figura 1) con eficiencias de conversión energéticas que alcanzan actualmente los dos dígitos, aún quedan muchos retos por superar antes de que se llegue al punto de comercia-

lización de esta tecnología. En este artículo describiremos los conceptos clave que han sustentado el rápido desarrollo de las células solares poliméricas, así como algunas perspectivas futuras. Pero antes, recordemos algunas de las propiedades fundamentales que permiten que pasemos de un tipo de aplicación pasiva a otro donde los plásticos desempeñan un papel activo, es decir, qué hace de estos plásticos unos Plásticos 2.0.

Naturaleza semiconductor de los materiales orgánicos

¿Qué hace que un polímero sea semiconductor? En los polímeros tradicionales los electrones están altamente localizados en torno al eje que une los átomos de carbono (enlaces tipo σ) y requieren una gran energía para ser excitados (>5 eV), lo que resulta en que sean aislantes eléctricos. Los polímeros semiconductores forman parte de los llamados polímeros conjugados, en los cuales se alternan enlaces simples y dobles. Los electrones de los orbitales p forman enlaces tipo π , cuya carga se distribuye en planos paralelos al eje que une los átomos, y está mucho más deslocalizada. Esta deslocalización parcial de la función de onda electrónica viene acompañada de una energía de transición menor, de entre 1 eV y 4 eV (piénsese en el caso de la partícula en un pozo de potencial). Los electrones, sin embargo, no están deslocalizados a lo largo de toda la cadena polimérica (puesto que en la práctica hay defectos



Fotografía temática: un dispositivo que contiene seis células solares orgánicas fabricado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC).

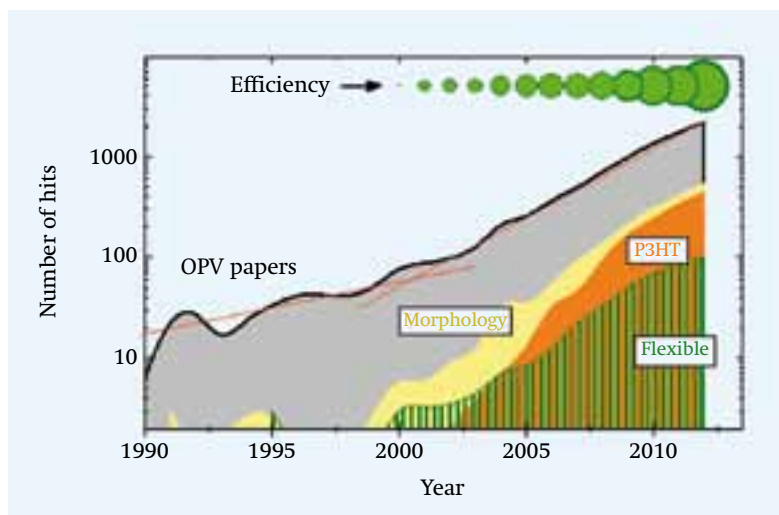


Fig. 1. Infografía que muestra por un lado el número de artículos publicados por año relacionados con las células solares orgánicas en general (sombreado en gris), y los subgrupos de este número dedicados a la morfología (amarillo), al polímero P3HT (naranja) y a dispositivos flexibles (barras verdes). El área de los círculos de la parte superior es proporcional a la eficiencia récord en cada año.

estructurales o químicos) sino solamente a lo largo de varios monómeros. A esta longitud se la conoce como longitud de conjugación. La transición entre el estado π y el estado π excitado (el π^*) es la que corresponde en este tipo de materiales al gap óptico. Por ser sólidos moleculares, típicamente esta transición se produce entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) y el orbital molecular de menor energía (LUMO, de nuevo por sus siglas en inglés).

Un número de propiedades importantes de este tipo de semiconductor están relacionadas a la baja función dieléctrica (menor que 4, comparada con valores en torno a 9 para silicio) [3]. Por un lado, el apantallamiento coulombico es pequeño, así que cuando se absorbe un fotón se forma un excitón con una energía de enlace muy grande (0.3-0.5 eV) comparada con los semiconductores inorgánicos. Los excitones que se forman son tipo Frenkel, mientras que en los semiconductores inorgánicos suelen ser tipo Mott-Wanier. Estos últimos se suelen disociar térmicamente a temperatura ambiente, lo cual no es el caso en los excitones Frenkel con una energía de enlace diez veces mayor. Este hecho es de vital importancia para el funcionamiento de las células solares orgánicas, como se verá a continuación. La baja función dieléctrica también influye en la aparición de estados tripletes (energía de intercambio entre 0.5 y 1 eV) y la fuerte correlación entre electrones.

Evolución histórica de las células solares orgánicas

La evolución del número de artículos con la temática de células fotovoltaicas orgánicas (OPV por sus siglas en inglés) muestra que, en la última década, los esfuerzos (medidos según el número de artículos) se han redoblado, a la par que la eficiencia de las OPV crecía considerablemente (figura 1) [4].

También se puede ver que existen varios estadios de desarrollo tecnológico. En torno a 1990 se descubre que una lámina polimérica de un derivado soluble del polifenileno dispuesta entre dos contactos metálicos emitía luz cuando se le aplicaba corriente

[5]. Esta primera demostración de un diodo emisor de luz polimérico invitó a investigar el campo de los fotodiodos y en particular de las células solares, puesto que es el dispositivo simétrico al LED (se “aplica” luz y genera una corriente eléctrica).

La estructura más simple de una OPV consiste en la capa activa dispuesta entre dos contactos (figura 2). El ánodo suele ser un conductor transparente (como el óxido de estaño e indio, ITO) cubierto con una lámina de un conductor orgánico (PEDOT:PSS) que alisa la superficie y ayuda a la compatibilidad eléctrica entre el óxido y el semiconductor. El cátodo suele ser un metal como el aluminio. A veces se introduce una lámina de calcio o de fluoruro de litio entre el cátodo y el semiconductor para facilitar la extracción selectiva de electrones. Una célula de laboratorio tiene el aspecto que se ve en la fotografía temática.

El éxito inicial, cuando la capa activa consistía en un solo semiconductor, fue muy limitado debido a que la energía de enlace excitónica es tan elevada (~ 0.3 eV) que una vez se fotogenera un excitón, éste se recombina muy rápidamente sin producir cargas libres. No fue hasta mediados de los años noventa cuando se descubre una forma muy eficaz de disociar excitones: la transferencia de carga ultrarrápida entre un polímero semiconductor y un fullereno [6].

La sucesión de pasos en la generación de electricidad en una célula solar orgánica sería, entonces: (1) se absorbe un fotón en el polímero; (2) el excitón emigra (se difunde) dentro del dominio del polímero hasta que alcanza una interfaz con el fullereno; entonces (3) debido a la distinta afinidad electrónica y a la diferencia energética, el electrón salta al fullereno dejando el hueco en el polímero, es decir, se produce una transferencia de carga [figura 2(b)]. Una vez se separa el excitón en cargas libres (4), éstas se transportan (5) por dominios de cada uno de los materiales que percolan hasta ser recogidas en los contactos (6). Esta forma de funcionar establece un punto clave que desde entonces se ha mantenido: se necesitan dos semiconductores para que la célula solar funcione, uno tipo *p* (o donante de electrones) y otro tipo *n* (o aceptor de electrones).

En este artículo nos centraremos en una de las combinaciones más exitosas hasta la fecha tanto en eficiencia [7] como en industrialización [8], que es la que emplea un polímero de gap estrecho como tipo *p*, y un fullereno soluble como tipo *n*. Sin embargo, es importante notar que hay resultados muy prometedores con otras combinaciones, como por ejemplo dos polímeros [9], dos moléculas “pequeñas” (evaporadas o depositadas desde disolución [10]), e incluso células híbridas en las que uno de los dos componentes es un semiconductor inorgánico o un óxido [11]. Por supuesto, existen otros tipos de células que comparten algunos aspectos con las que aquí se describen y que también están siendo objeto de importantes estudios, como las de colorante [12], las basadas

en perovskitas [13], o las basadas en capas de semiconductores inorgánicos depositadas desde disolución [14]. Otras tecnologías como las células solares de banda intermedia o heterouniones de silicio han sido revisadas recientemente en el volumen 27(2) de la *Revista Española de Física*.

Volviendo sobre el desarrollo histórico de las OPV, al descubrimiento de la transferencia electrónica entre un polímero semiconductor y un fullereno le siguieron varios años en los que se establecieron muchos de los fundamentos físicos más importantes para la operación de una célula solar basada en semiconductores orgánicos. Durante los años siguientes, también se dedican grandes esfuerzos a controlar la estructura de la capa activa que se identifica como uno de los factores limitantes de la eficiencia, como veremos a continuación. Los resultados prometedores obtenidos hasta el 2005 con materiales convencionales (no diseñados específicamente para OPV) animaron a que se empezasen a sintetizar centenares de materiales nuevos siguiendo ciertos criterios de diseño [15]. Este impulso ha llevado el campo a un punto de desarrollo muy avanzado, con eficiencias de conversión eléctrica rondando el 10 % [7]. En paralelo, distintos grupos desarrollaban innovadoras geometrías para las células solares, desde dispositivos flexibles a la búsqueda de contactos transparentes alternativos al ITO [16].

Estos tres pilares de evolución, la nanoestructura de la capa activa, los nuevos materiales y las geometrías alternativas son el objeto de las siguientes secciones. En vez de hacer un desarrollo detallado e histórico de estos tres temas, hemos optado aquí por presentar los puntos de inflexión que han dado lugar a grandes avances. En particular, dichos puntos creemos que son el resultado de introducir conceptos que evitan un compromiso técnico que existía previamente. Esta línea de pensamiento sigue las ideas que Genrich Altshuller presentó en los años cuarenta. Este ingeniero ruso descubrió que una proporción muy elevada de las decenas de miles de patentes que estaba estudiando eran invenciones que resolvían un compromiso técnico de forma que dicho compromiso dejaba de existir gracias a la invención (método TRIZ). En las siguientes secciones utilizaremos este concepto de la resolución de compromisos para presentar los grandes hitos alcanzados en el campo de la fotovoltaica orgánica.

El compromiso excitónico

En los albores del campo, la comunidad de orgánicos imitó la estructura de las células convencionales fabricando una bicapa de los dos semiconductores (figura 3). La longitud de difusión de un excitón (L_p) de tipo Frenkel es pequeña, de unas pocas decenas de nanómetros. Para que un excitón fotogenerado no se recombinen es necesario que en su difusión encuentre el material tipo aceptor. Esto limita el grosor de la capa activa a alrededor de dos veces la longitud de difusión excitónica. El compromiso

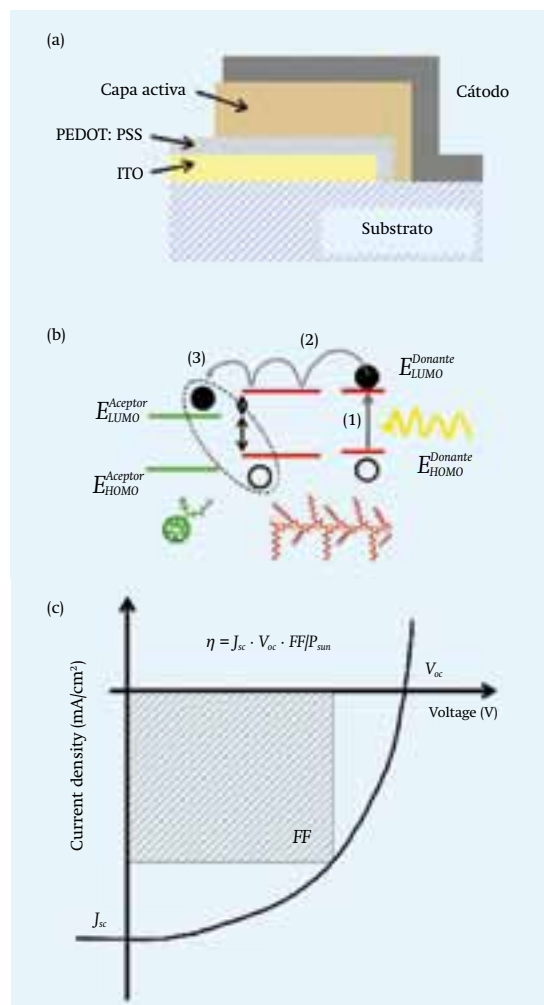


Fig. 2. (a) Estructura de una célula solar orgánica. (b) Esquema del proceso de fotogeneración de carga según los niveles energéticos de la combinación donante/aceptor: (1) absorción de luz; (2) difusión excitónica; y (3) transferencia de carga. (c) Curva de corriente y voltaje donde se muestran los parámetros típicos de una célula solar.

surge de que una lámina tan fina (10 a 20 nm) apenas absorbe luz. Esto se debe a que la profundidad de penetración en el máximo de absorción (α) es de unos 60 a 100 nm. Por lo tanto habrá un grosor óptimo para el cual se recombinen pocos excitones y se absorba suficiente cantidad de luz solar.

La solución llegó con la introducción de un concepto novedoso: la heterounión distribuida (*bulk heterojunction*, véase figura 3 y referencia [6]). En ésta se maximiza el área interfacial con respecto al volumen de material a través de hacer una mezcla fina de los dos componentes (codepositándolos desde disolución), y esto asegura que siempre haya una interfaz cerca para que la transferencia de carga sea efectiva.

Un compromiso adicional viene de que uno querría que la mezcla fuera lo más fina posible para que la eficiencia de transferencia de carga sea máxima, pero se ha demostrado que se necesita cierta separación de fase entre los dos semiconductores para que la separación de carga sea efectiva (una vez que se transfiere la carga de una molécula a otra, todavía se ven atraídas coulombicamente la carga positiva y negativa y necesitan disociarse). Además, durante el transporte de carga hacia el contacto adecuado es más probable que haya recombinación (bimolecular) con trampas o con cargas de sentido opuesto si el material está muy mezclado.

La optimización de la separación de fase a nivel nanoscópico es un tema fundamental y ha sido objeto de numerosas estudios. Normalmente, se emplean tratamientos térmicos o con vapor de disolvente que facilitan que materiales altamente mezclados como el que se produce cuando se “congela” una disolución al evaporar rápidamente el disolvente (p. ej. por *spin coating*) se separen formando fases nanoscópicas [6, 17]. También se ha demostrado que ocurre espontáneamente cierta separación de fase en la dirección perpendicular al plano de las láminas delgadas, lo cual repercute en el funcionamiento de la célula [18]. La estructura óptima consistiría, pues, en una especie de triple capa con una subcapa de material *n* junto al cátodo, otra de tipo *p* junto al ánodo, y en medio una subcapa donde están mezclados ambos materiales con una separación de fase en torno a los 10-20 nm de longitud característica [figura 3(c)]. En ciertos aspectos, esta estructura es equivalente a una unión *p-i-n*.

El descubrimiento de que se podía modificar la separación de fase final mediante un control fino de la reología durante la deposición (condiciones de secado de las láminas, temperatura, propiedades de la tinta, velocidad de deposición, etc.) [17, 18] disparó la búsqueda de codisolventes y aditivos que, añadidos a la disolución, permitan acabar con la estructura óptima sin necesidad de tratamientos posteriores [19]. Entender el papel concreto que juegan estos aditivos representa uno de los *hot-topics* del campo.

El compromiso óptico

La luz solar llega a la célula a través del contacto transparente, es parcialmente absorbida en la capa activa y el resto reflejado en el cátodo. Ambos haces (el incidente y el reflejado) se solapan dentro del dispositivo dando lugar a interferencia. Los grosores de todas estas capas tienen que optimizarse para que la interferencia sea constructiva en la capa activa.

Normalmente el rendimiento óptico de las células sucede cuando el primer máximo de interferen-

cia se sitúa en la capa activa (lo que suele coincidir con un grosor de entre 70 y 100 nm). Idealmente se generaría más carga si el grosor fuese mayor (por ejemplo en torno al segundo máximo alrededor de 200 nm), sin embargo en la práctica al hacer las láminas más gruesas las pérdidas por recombinación empiezan a acentuarse debido a que el transporte de carga en este tipo de materiales es muy lento (la movilidad de carga es baja, $< 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). De nuevo tenemos un compromiso entre láminas delgadas (que absorben poco y tienen corrientes oscuras elevadas pero pocas pérdidas por recombinación) y láminas gruesas (todo lo contrario). ¿Cómo hacer para mantener la recombinación baja pero absorber más luz?

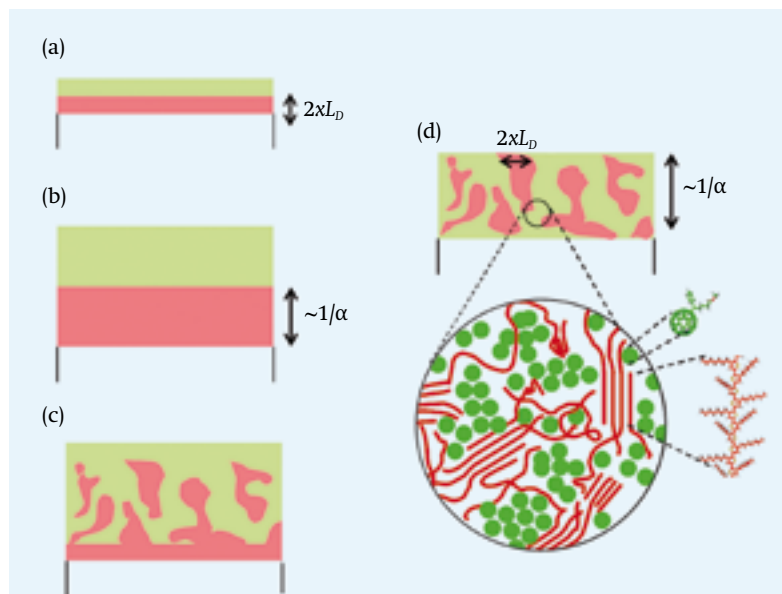
Se han propuesto varias soluciones a esta dicotomía, las cuales a menudo involucran incrementar la interacción de la luz con la célula solar. Por un lado, se ha probado a introducir nanopartículas metálicas que generen modos plasmónicos de forma que se amplifique el campo electromagnético en torno a ellas y así se absorba más radiación en la capa activa [20]. Este método funciona siempre que la luz se absorba más rápidamente en el semiconductor de lo que tardaría en decaer el plasmón. Se pueden diseñar las nanopartículas de forma que se mejore la absorción en determinadas zonas espectrales donde la absorción de los polímeros es más limitada, como por ejemplo cerca del borde del gap. Otra alternativa consiste en modificar la dirección relativa de la luz para que no incida perpendicularmente a la celda. A nivel macroscópico esto se puede hacer usando celdas dobladas en forma de V como si fuera un acordeón [21]. El mismo efecto se consigue microscópicamente utilizando partículas con tamaños similares a la longitud de onda visible dispuestas por ejemplo en el sustrato para que dispersen la luz incidente en multitud de ángulos [22].

La geometría cilíndrica también se ha explorado a modo de fibras fotovoltaicas con una dependencia angular mejorada con respecto a la geometría plana convencional [23]. Este concepto novedoso basado en una doble hélice abre, además, la posibilidad a la fabricación de tejidos fotovoltaicos.

Por último, una solución que ya se encuentra en las células de segunda generación basadas en láminas finas de semiconductores inorgánicos sería la fabricación de celdas tándem. Se han demostrado celdas tándem fabricadas desde disolución formadas por dos subceldas cuyas capas activas absorben luz en partes complementarias del espectro solar [24]. Algunos estudios indican que empleando células tándem se podrá llegar hasta el 15 % sin problemas fundamentales [25]. De hecho, el récord de eficiencia actual de las OPV en geometría tándem, del 10.6 %, apunta que las predicciones no están muy desencaminadas [7].

Aunque no está directamente relacionado con una mejor absorción de la luz, nos gustaría notar que uno de los temas más importantes en la actualidad que se están investigando en el tema de

Fig. 3. Esquemas de la capa activa de una célula solar basada en un material donante polimérico (rojo) y un aceptor (como el fulleren, en verde): (a) bicapa fina, (b) bicapa gruesa, (c) heterounión distribuida con separación de fase vertical y (d) heterounión distribuida con zoom estructural.



las geometrías de las OPV es la sustitución de la lámina conductora de ITO por otros conductores transparentes. Esto se debe a que el ITO ha sido identificado mediante el análisis de ciclo de vida como el responsable de entre el 50-80 % del coste económico y energético en la fabricación de las OPV [2] además de estar compuesto por un elemento poco abundante (el indio). Algunas alternativas al ITO incluyen nanohilos de plata, polímeros altamente conductores o mallas metálicas [16].

El compromiso molecular

La eficiencia de una célula solar depende del producto entre la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) [figura 2(c)]. La fotocorriente es inversamente proporcional a la energía del gap de los semiconductores orgánicos, especialmente el donante que es el que más absorbe normalmente ($E_{LUMO}^{Donante} - E_{HOMO}^{Donante}$). Cuanto más pequeño sea el gap, mejor será el solapamiento con el espectro solar y más longitudes de onda podrán ser absorbidas y producir electrones.

Por otro lado, se ha demostrado que el V_{oc} es proporcional a la mayor diferencia energética disponible ($V_{oc} \propto E_{LUMO}^{Aceptor} - E_{HOMO}^{Donante}$) [15]. Si uno quiere mejorar la fotocorriente reduciendo el gap del polímero donante, corre el riesgo de reducir el fotovoltaje como consecuencia de una subida del HOMO. Lógicamente, la solución sería conseguir reducir el gap reduciendo la energía del LUMO del donante. Sin embargo, se cree que es necesaria una energía mínima (en torno a 0.3 eV, que es la energía de enlace excitónica) entre los LUMOs de los dos materiales para que el proceso de transferencia de carga sea efectivo [15].

Se han propuesto varias estrategias para reducir el gap del polímero donante incluyendo la síntesis de copolímeros con unidades aceptor/donante dentro del mismo polímero, de forma que se deslocalice más la función de onda (figura 4, panel de arriba), variar las cadenas solubilizadoras para mejorar el empaquetamiento entre cadenas (figura 4, panel de abajo) o reemplazar algunos átomos de carbono por otros átomos más pesados y con una mayor densidad electrónica tales como el silicio o el germanio (también el selenio en vez del azufre) (figura 4). Con esta estrategia en mente se han conseguido grandes progresos, alcanzando eficiencias mayores que el 8 % [7, 26]. Sin embargo, las predicciones hechas hasta la fecha supondrían que hay un límite fundamental para superar el 10 % para dispositivos constituidos por una sola capa fotoactiva [15], precisamente debido al compromiso energético presentado arriba.

Recientemente se ha propuesto un mecanismo mediante el cual las eficiencias de los semiconductores orgánicos podrían alcanzar hasta el 20 % [3]. La idea principal radica en que todos los procesos que suponen pérdidas mediante interacciones entre cargas de signo opuesto se reducirían de forma sustancial si se incrementase la función dieléctrica

de los materiales. Además de disminuir la recombinación mono y bimolecular, así como la recombinación con cargas en trampas, aumentar la función dieléctrica reduciría la energía de enlace excitónica, lo cual en última instancia permitiría reducir la energía que se sacrifica para facilitar la separación de carga (los 0.3 eV mencionados anteriormente para la diferencia entre los niveles LUMO del donante y el aceptor).

Perspectiva

Es muy probable que la investigación en el campo de las células solares orgánicas en los próximos años siga centrándose en los tres pilares mencionados, pero gradualmente irán cobrando más peso las aportaciones que se puedan escalar a la fabricación por *roll-to-roll*.

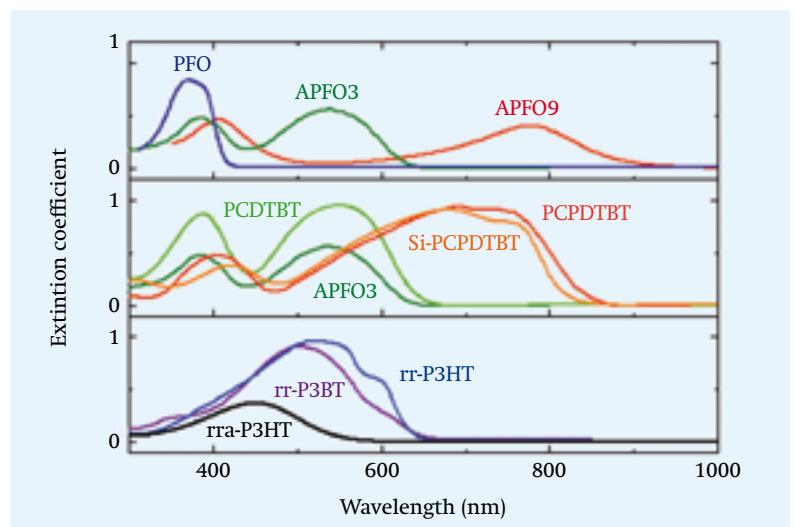
Dentro de la estructura, el uso de aditivos y/o agentes nucleadores es muy interesante porque en principio libera a la fabricación del curado térmico de la capa activa. Entender el papel que estas sustancias juegan en la morfología, así como la sustitución de disolventes halogenados por otros más ecológicos (incluido el agua) serán aspectos muy estudiados en los próximos años. El papel de la morfología en la separación de carga (una vez ocurrida la transferencia de carga), es otro de los temas candentes en la actualidad, puesto que todavía quedan aspectos fundamentales por comprender.

Con respecto a la geometría, seguirán investigándose estructuras plasmónicas, sustitutos para el ITO, así como células tándem. También se espera un paso gradual hacia dispositivos realizados sobre sustratos flexibles y cuya área vaya aumentando,

Agradecimientos

Agradecemos a Jenny Nelson (Imperial College London), Olle Inganäs (Universidad de Linköping), Christoph Brabec (Universidad de Erlangen-Nuremberg), Paul Lacharaise (Cetemmsa Technological Centre), Roberto Pacios (Ikerlan), Juan Cabanillas (IMDEA Nanociencia) y a Christian Müller (Chalmers University of Technology) por numerosas conversaciones sobre células solares orgánicas. También le damos las gracias a Susana Garelik (ICMAB-CSIC) por inspirar este artículo con la historia de Genrich Altshuller. Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación recibida del Ministerio de Economía y Competitividad a través del Proyecto MAT2012-37776.

Fig. 4. Coeficiente de extinción, κ , de distintos materiales medido usando elipsometría. κ corresponde a la parte imaginaria del índice de refracción y se relaciona con el coeficiente de absorción, a , según $a = 4\pi\kappa/\lambda$.



desde algunos mm² hasta tamaños intermedios (varios cm², *sheet-to-sheet*) y eventualmente más grupos empezarán a publicar células por *roll-to-roll*.

Por último, en cuanto a los materiales, seguirá la búsqueda de materiales que produzcan dispositivos de alta eficiencia: reducir el *band gap* y aumentar la función dieléctrica. Poco a poco cobrará más peso el que dichos compuestos no requieran atmósferas controladas (caja seca) y que su síntesis sea verde (desde el tipo de disolventes necesarios durante la síntesis al número de pasos involucrados en dicha síntesis, es decir, moléculas lo más sencillas posibles).

Referencias

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
- [2] A. L. ROES, E. A. ALSEMA, K. BLOK y M. K. PATEL, "Ex-ante environmental and economic evaluation of polymer photovoltaics", *Progress in Photovoltaics* **17**, 372 (2009); R. GARCÍA-VALVERDE, J. A. CHERNI y A. URBINA, "Life cycle analysis of organic photovoltaic technologies", *Progress in Photovoltaics* **18**, 535 (2010); AZZOPARDI et ál. "Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment", *Energy and Environmental Science* **4**, 3741 (2011); N. ESPINOSA, M. HÖSEL, D. ANGMO y F. C. KREBS, "Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future", *Energy and Environmental Science* **5**, 5117 (2012).
- [3] L. J. A. KOSTER, S. E. SHAHEEN y J. C. HUMMELEN, "Pathways to a New Efficiency Regime for Organic Solar Cells", *Advanced Energy Materials* **2**, 1246 (2012).
- [4] Fuente: ISI Web of Science, consultada el 13 de junio de 2013.
- [5] J. BURROUGHS et ál. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* **347**, 539 (1990).
- [6] G. YU et ál. "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions", *Science* **270**, 1789 (1995); N. S. SARICIFTCI, L. SMILOWITZ, A. J. HEEGER y F. WUDL, "Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene", *Science* **258**, 1474 (1992).
- [7] S. H. PARK et ál. "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%", *Nature Photonics* **3**, 297 (2009); J. HOU et ál. "Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells", *Journal of the American Chemical Society* **131**, 15586 (2009); Y. LIANG et ál. "For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%", *Advanced Materials* **22**, E135 (2010); J. YOU et ál. "A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency", *Nature Communications* **4**, 1446 (2013).
- [8] R. SØNDERGAARD et ál. "Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells", *Materials Today* **15**, 36 (2012).
- [9] <http://www.polyera.com/newsflash/polyera-achieves-6-4-all-polymer-organic-solar-cells>
- [10] Y. SUN et ál. "Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency", *Nature Materials* **11**, 44 (2012).
- [11] J. WEICKERT et ál. "Nanostructured Organic and Hybrid Solar Cells", *Advanced Materials* **23**, 1810 (2011).
- [12] A. YELLA et ál. "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency", *Science* **334**, 629 (2011); S. COLDRERO et ál. "Efficient Transparent Thin Dye Solar Cells Based on Highly Porous 1D Photonic Crystals", *Advanced Functional Materials* **22**, 1303 (2012).
- [13] M. M. LEE et ál. "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites", *Science* **338**, 643 (2012); H.-S. KIM et ál. "Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells", *Nature Communications* **4**, 2242 (2013).
- [14] I. MORA-SERO et ál. "Selective contacts drive charge extraction in quantum dot solids via asymmetry in carrier transfer kinetics", *Nature Communications* **4**, 2272 (2013).
- [15] M. C. SCHARBER et ál. "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency", *Advanced Materials* **18**, 789 (2006).
- [16] D. ANGMO y F. C. KREBS, "Flexible ITO-free polymer solar cells", *Journal of Applied Polymer Science* **129**, 1 (2013).
- [17] S. E. SHAHEEN et ál. *Applied Physics Letters* **78**, 841 (2001).
- [18] M. CAMPOY-QUILES et ál. "Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends", *Nature Materials* **7**, 158 (2008); A. GUERRERO et ál. "Interplay between Fullerene Surface Coverage and Contact Selectivity of Cathode Interfaces in Organic Solar Cells", *ACS Nano* **7**, 4637 (2013).
- [19] J. PEET et ál. "Efficiency enhancement in low-band-gap polymer solar cells by processing with alkane dithiols", *Nature Materials* **6**, 497 (2007).
- [20] E. STRATAKIS y E. KYMAKIS, "Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices", *Materials Today* **16**, 133 (2013).
- [21] Y. ZHOU et ál. *Applied Physics Letters* **93**, 033302 (2008).
- [22] K. TVINGSTEDT, Z. TANG y OLLE INGANÄS, "Light trapping with total internal reflection and transparent electrodes in organic photovoltaic devices", *Applied Physics Letters* **101**, 163902 (2012).
- [23] M. R. LEE et ál. "Solar Power Wires Based on Organic Photovoltaic Materials", *Science* **324**, 232 (2009).
- [24] J. Y. KIM et ál. "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing", *Science* **317**, 222 (2007).
- [25] G. DENNLER et ál. *Advanced Materials* **20**, 579 (2008).
- [26] A. MARTÍNEZ-OTERO, X. ELIAS, R. BETANCUR y J. MARTORELL, "High-Performance Polymer Solar Cells Using an Optically Enhanced Architecture", *Advanced Optical Materials* **1**, 37 (2013).