



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DEL ESTADO DE HIDALGO**



INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

---

LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA Y  
TELECOMUNICACIONES

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ELÉCTRICA DE UNA  
CELDA SOLAR ORGÁNICA UTILIZANDO EL COMPUESTO  
SEMICONDUCTOR P3HT:PCBM

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO EN LIC. EN  
INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA Y  
TELECOMUNICACIONES

**PRESENTA:**

**ISRAEL CRUZ TLACUAPA**

ASESORES:

DRA. KARINA ALEMÁN AYALA

DR. ARIÁN ESPINOZA ROA

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO 2018



Israel Cruz Tlacuapa

**Fabricación y  
caracterización óptica y  
eléctrica de una celda solar  
orgánica utilizando el  
compuesto semiconductor  
P3HT:PCBM**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**  
**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
*Institute of Basic Sciences and Engineering*  
**Área Académica de Computación y Electrónica**  
*Computer Science and Electronics Department*

Mineral de la Reforma, Hgo., a 25 de junio del 2018

**Número de control:** ICBI-AACyE/916/2018  
**Asunto:** Autorización de impresión de Tesis.

PDIET. ISRAEL CRUZ TLACUAPA  
 PRESENTE.

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al trabajo de titulación de nombre "Fabricación y caracterización óptica y eléctrica de una celda solar orgánica utilizando el compuesto semiconductor P3HT:PCBM" después de ser revisado en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas
- PRIMER VOCAL: Dra. Karina Alemán Ayala
- SEGUNDO VOCAL: M. en C. José Rogelio Efraín Escorcía Hernández
- TERCER VOCAL: Ing. Iván Erick Aguilar Castillo
- SECRETARIO: Dr. Esteban Rueda Soriano
- PRIMER SUPLENTE: Dr. Heberto Gómez Pozos
- SEGUNDO SUPLENTE: Ing. Benigno Martínez Gutiérrez

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad y mi atenta consideración.

Atentamente  
 "Amor, Orden y Progreso"

Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas  
 Coordinador de la Licenciatura en  
 Ingeniería en Electrónica y Telecomunicaciones

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
 Área Académica de Computación y Electrónica

EGR/POV



Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
 Colonia Carboneras  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
 Tel. +52 771 7172000 ext. 6320  
 aacye\_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

*El presente trabajo de tesis  
está dedicado a mis papas y hermanos:  
A mis hermanos por que han estado conmigo  
ofreciéndome apoyo en las buenas y malas,  
a mis padres, como un testimonio de gratitud  
y eterno reconocimiento, por el apoyo que siempre  
me han brindado y por el cual he logrado terminar  
mi carrera profesional, siendo para mí la mejor  
de las herencias, con admiración y respeto gracias.*

# Agradecimientos

Este proyecto no hubiese sido posible sin la cooperación de tantas personas que de una manera u otra han contribuido en su desarrollo. Y no me queda más que extenderles mis agradecimientos porque sin ellos la conclusión de este trabajo no habría sido posible.

Agradezco a esta gran institución: la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, la cual me dio los medios con los cuales pude culminar de manera exitosa la carrera de licenciatura en ingeniería en Electrónica y Telecomunicaciones.

Este proyecto se hizo posible gracias al esfuerzo conjunto de todo un grupo de trabajo. Y quiero hacerles llegar mis agradecimientos a la Dra. Rosa Ángeles García por haber puesto a nuestra disposición el laboratorio de polímeros, así como todo los instrumentos que se utilizaron durante el desarrollo de este proyecto. También quiero agradecer a los Ingenieros Emmanuel Gutiérrez Rojas, Benigno Martínez Gutiérrez e Iván Erick Aguilar Castillo; al M. en C. José Rogelio Efrain Escorcía Hernández y a los doctores Karina Alemán Ayala, Esteban Rueda Soriano y Heberto Gómez Pozos por ser parte del comité evaluador de la tesis.

En la elaboración y correcciones de redacción de este documento quiero ofrecer un agradecimiento especial a mi asesora de tesis, la Dra. Karina Alemán Ayala por permitirme trabajar con ella, por todo el apoyo, confianza y paciencia brindada a lo largo del desarrollo de este proyecto. Del mismo modo agradezco a mi compañero de tesis Gerardo Roldan López quien a lo largo del proyecto trabajo conmigo a la par en la investigación, desarrollo y mediciones de laboratorio y con esto llegar a nuestra meta, que es la conclusión de nuestras respectivas tesis.

Gracias a mis padres por su amor incondicional, educación y valiosos consejos, quienes a lo largo de mi vida me han apoyado y motivado en mi formación académica. Gracias a mis hermanos por su amor, por tantos momentos de felicidad y por toda su paciencia para conmigo. A mis amigos y compañeros de carrera con los que pasé grandes e innumerables momentos de felicidad. A mis profesores a quienes les debo gran parte de mis conocimientos ya que sin su ayuda la culminación de mi carrera profesional no hubiese sido posible.

A si mismo, deseo extender mi agradecimiento a la dirección de recursos financieros de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por la beca otorgada con numero de acta 981 "*Federal Especifico Promep*" por la beca proporcionada durante el desarrollo de este proyecto bajo el nombre de: Fabricación y caracterización óptica y eléctrica de semiconductores basados en polímeros P3HT y PCBM con aplicaciones en celdas solares.

Por último, pero no menos importante, agradezco a todas las personas que de manera indirecta contribuyeron a la realización de este trabajo mediante sus estudios y publicaciones, los cuales ayudaron enriquecer este trabajo.

# Resumen

Una de las tecnologías renovables que está tomando gran relevancia es la tecnología orgánica fotovoltaica (OPV, por sus siglas en inglés) debido a que es una tecnología de bajo costo. No obstante, estos dispositivos requieren de condiciones especiales para su fabricación y su eficiencia depende de varios parámetros tales como el disolvente a utilizar, método de depósito de la capa activa, electrodos, etc., es por eso que el objetivo principal de este trabajo es establecer una metodología para la fabricación y caracterización de una celda solar utilizando el compuesto semiconductor P3HT:PCBM.

En este trabajo de tesis, se podrá encontrar información como conceptos básicos relacionados con celdas solares, también veremos los parámetros que se deben considerar al momento de fabricar una celda solar orgánica.

Por otra parte, se podrá encontrar la caracterización óptica de los materiales que conforman la capar activa, es decir, el P3HT:PCBM esto con el fin de realizar una comparación con los datos encontrados en la literatura. Al realiza dicha comparación, se obtuvieron resultados con una gran similitud, lo cual nos sugiere, que a pesar de que es la primera celda solar fabricada en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, se están obteniendo resultados óptimos.

Para la fabricación de la celda se utilizó la arquitectura heterounión de volumen, teniendo como base principal para la capa activa el polímero conjugado **P3HT** (poly 3 - hexylthiophene) y un derivado de fullereno, el **PCBM** ([6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester); como electrodo cristalino (ánodo) se utilizó óxido de indio y estaño (ITO), el cual, fue depositado sobre un sustrato de vidrio, y como electrodo metálico (cátodo) se utilizó titanio (Ti) depositado por el método de evaporación. El método utilizado para el depósito de la capa activa es el de centrifugado, este método se utilizó con el fin de obtener una distribución uniforme de la solución a lo largo del sustrato de vidrio. Como resultado se obtuvo un dispositivo formado por 4 células, este dispositivo se expuso directamente a la luz del sol y posteriormente se realizaron mediciones de corriente, siendo 49.1  $\mu\text{A}$  el valor más alto arrojado por dicho dispositivo.

# Índice general

Agradecimientos . . . . .	III
Resumen . . . . .	VI
Índice general . . . . .	VIII
Índice de figuras . . . . .	XI
Índice de tablas . . . . .	XII
Acrónimos . . . . .	
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del problema . . . . .	1
1.2. objetivos . . . . .	2
1.2.1. Objetivo general . . . . .	2
1.2.2. Objetivos específicos . . . . .	2
1.3. Justificación . . . . .	2
1.4. Hipótesis . . . . .	3
1.5. Antecedentes . . . . .	3
<b>2. Conceptos básicos</b>	<b>7</b>
2.1. Introducción . . . . .	7
2.2. Antecedentes . . . . .	7
2.3. Celdas orgánicas y celdas híbridas . . . . .	8
2.4. Semiconductores inorgánicos . . . . .	9
2.4.1. Semiconductores N y P . . . . .	11
2.5. Semiconductores orgánicos . . . . .	12
2.5.1. Estructura química y electrónica de los semiconductores orgánicos	13
2.5.2. Clasificación de los semiconductores orgánicos . . . . .	15
2.5.3. Aplicación de los polímeros semiconductores . . . . .	15
2.6. Conductividad eléctrica . . . . .	16
2.6.1. Conductividad eléctrica en semiconductores . . . . .	17
2.7. Efecto fotoeléctrico . . . . .	17
2.8. Estructura básica de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos (OPV's) .	18
2.9. Poly(3-hexylthiophene), (P3HT) . . . . .	18



2.10. Coeficiente de absorción del P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) . . . . .	19
2.11. Porcentaje de transmitancia del P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) . . . . .	20
2.12. Estructura donador/aceptor (P3HT:PCBM) de una celda solar con estructura en heterounión de volumen (bulk Heterojunction) . . . . .	21
2.13. Efectos del recocido (annealing) o procesado térmico . . . . .	22
2.14. Caracterización eléctrica . . . . .	23
2.14.1. Corriente en cortocircuito ( $J_{sc}$ ) . . . . .	24
2.14.2. Voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) . . . . .	25
2.14.3. Factor de forma o factor de llenado (fill factor, "FF") . . . . .	25
2.14.4. Eficiencia ( $\eta$ ) . . . . .	25
<b>3. Metodología . . . . .</b>	<b>27</b>
3.1. Introducción . . . . .	27
3.2. Lavado de sustratos . . . . .	27
3.3. Fabricación de la mezcla P3HT:PCBM . . . . .	29
3.4. Depósito de P3HT:PCBM . . . . .	29
3.5. Depósito de películas de compuestos orgánicos semiconductores . . . . .	30
3.6. Fabricación del dispositivo . . . . .	32
<b>4. Resultados y discusión . . . . .</b>	<b>35</b>
4.1. Introducción . . . . .	35
4.2. Caracterización óptica del compuesto P3HT . . . . .	35
4.3. Análisis de resultados experimentales con respecto a los reportados en la literatura . . . . .	38
4.4. Propiedades ópticas de compuestos (OIC2C y OIC2MS) con diferentes solventes . . . . .	40
4.5. Tratamiento térmico de compuestos semiconductores orgánicos (OIC2C y OIC2MS) con diferentes solventes en película delgada . . . . .	43
4.5.1. Absorbancia . . . . .	43
4.5.2. Transmitancia . . . . .	45
4.6. Caracterización eléctrica . . . . .	46
<b>Conclusiones . . . . .</b>	<b>49</b>
<b>Referencias . . . . .</b>	<b>51</b>

# Índice de figuras

1.1. Línea de tiempo en la cual se reportan las eficiencias de conversión de energía de diferentes tipos de celdas solares. . . . .	6
2.1. Curva característica de la resistencia de un semiconductor (silicio) al aumentar la temperatura.(Hermosa, 2012). . . . .	9
2.2. Átomo de Silicio (Si), número atómico: 14 (Hermosa, 2012). . . . .	10
2.3. Átomo de Germanio (Ge), número atómico: 32 (Hermosa, 2012). . . . .	10
2.4. Estructura de bandas de un material: (a) conductor, (b) semiconductor y (c) aislante. . . . .	11
2.5. Red cristalina del germanio y del silicio (Senner, 1994). . . . .	11
2.6. Conducción por electrones, en los semiconductores (Senner, 1994). . . . .	11
2.7. Estructura química de los componentes orgánicos (Tesis: Azuri A. S. J. (julio 2013) INAOE: Puebla). . . . .	13
2.8. Estructura química general de moléculas orgánicas conjugadas (Artículo: Pérez G. E., Maldonado R. J. L. (2010). Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.). . . . .	14
2.9. Enlace doble en una molécula de etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ). Todos los enlaces sigma ( $\sigma$ ) están representados por líneas sólidas y los orbitales atómicos de los átomos C se traslapan para formar enlace molecular orbital pi ( $\pi$ ). . . . .	14
2.10. Clasificación de los semiconductores orgánicos $\pi$ -conjugados, con algunos ejemplos (Garcia, 2012). . . . .	16
2.11. Esquema simplificado de dos dispositivos opto-electrónicos: un OLED y una celda OPV y los procesos de emisión y absorción de luz correspondientes a cada dispositivo. . . . .	18
2.12. La línea punteada muestra el espectro de absorbancia del PCBM, la absorbancia del P3HT en la línea roja y la absorbancia de la mezcla P3HT:PCBM en negro. . . . .	19
2.13. Flujo de fotones (radiación solar), espectro del P3HT y en verde espectro de los polímeros de bajo gap. . . . .	19

2.14. Coeficiente de absorción del P3HT para tres diferentes solventes, CH, DCH Y DCB:CH. . . . .	20
2.15. Coeficiente de absorción del P3HT para dos solventes. . . . .	21
2.16. Estructura de una celda solar (con arquitectura BHJ) con sus diferentes capas. . . . .	22
2.17. Estructura química del PEDOT-PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)) . . . . .	22
2.18. Curva característica corriente-voltaje (J-V) de una celda solar en donde se pueden apreciar los puntos importantes de la curva como el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) y el punto de máxima potencia ( $P_{max}$ ). Con el cociente de $P_{max}$ sobre el producto de $J_{sc}$ y $V_{oc}$ se obtiene el factor de forma o factor de llenado ( $FF$ ) (cociente del área del rectángulo pequeño (trazos diagonales) entre el área del rectángulo grande (línea punteada)). . . . .	24
3.1. Sustratos lavados mediante ultrasonido. . . . .	28
3.2. Limpieza del sustrato con un hisopo. . . . .	28
3.3. Arquitectura utilizada, donde la muestra es depositada sobre un sustrato de vidrio. . . . .	30
3.4. Spin coating Laurell modelo WS-650MZ-23NPPB. . . . .	31
3.5. Interfaz de control del spin coating. . . . .	31
3.6. Películas fabricadas del compuesto OIC2C y OI2MS en sus respectivos solventes a) THF, b) tolueno, c) clorometano y d) diclorometano. . . . .	32
3.7. Depósito de PEDOT:PSS utilizando el spin coating. . . . .	33
3.8. Proceso de secado utilizando una mufla. . . . .	33
3.9. Dispositivo final con titanio como electrodo metálico. . . . .	34
3.10. Dispositivo final con wood's metal como electrodo metálico. . . . .	34
4.1. Transmitancia en función de longitud de onda de las muestras P3HT-4T y P3HT-5T. . . . .	36
4.2. Coeficiente de absorción de la muestra P3HT-4T en función de la longitud de onda de 400 a 900nm. . . . .	36
4.3. Coeficiente de absorción de la muestra P3HT-5T en función de la longitud de onda de 400 a 900nm. . . . .	36
4.4. Transmitancia en función de la longitud de onda de las muestras P3HT-4T2 y P3HT-5T2. . . . .	37
4.5. Coeficiente de absorción de la muestra P3HT-4T2 en función de la longitud de onda de 190 a 900nm. . . . .	37
4.6. Coeficiente de absorción de la muestra P3HT-5T2 en función de la longitud de onda de 190 a 900nm. . . . .	37

---

4.7. Comparación del valor de transmitancia entre las muestras de P3HT:PCMB de la literatura (a) y las muestras de P3HT:PCBM realizadas en este trabajo (b). . . . .	38
4.8. Comparación de las mediciones de Absorbancia entre las muestras de P3HT:PCMB de la literatura (a) y las muestras de P3HT:PCBM realizadas en este trabajo (b). . . . .	39
4.9. Porcentajes de transmitancia de compuestos semiconductores orgánicos con diferentes solventes. . . . .	41
4.10. Porcentajes de absorbancia de compuestos semiconductores orgánicos con diferentes solventes. . . . .	42
4.11. Absorbancia del compuesto OIC con diferentes solventes aplicando tratamiento térmico: a) cloroformo, b) diclorometano, c) metanol y d) THF. . . . .	44
4.12. Transmitancia del compuesto OIC con diferentes solventes cuando se aplicó un tratamiento térmico: a) cloroformo, b) diclorometano, c) metanol y d) THF. . . . .	45
4.13. Electrómetro Keithley modelo 6517B utilizado para realizar las mediciones correspondientes. . . . .	46
4.14. Medición de corriente en el dispositivo donde se utilizó wood's metal. . . . .	47

# Índice de tablas

2.1. Coeficiente de absorción de una muestra de P3HT:PCBM para diferentes longitudes de onda cuando se utiliza clorobenceno como solvente.	20
2.2. Porcentajes de transmitancias para una muestra de P3HT:PCBM a diferentes longitudes de onda. . . . .	21
3.1. Características de las muestras de P3HT:PCBM. . . . .	30

## Acrónimos

$FF$  Factor de forma - factor de llenado.

$I_{sc}$  Corriente en cortocircuito.

$J_{max}$  Corriente en el punto máximo.

$P_{in}$  Densidad de potencia de la luz incidente.

$V_{max}$  Voltaje en el punto máximo.

$V_{oc}$  Voltaje en circuito abierto.

**BHJ** Bulk heterojunction - Heterounión de volumen.

**C** Carbono.

**CdTe** Telurio de Cadmio.

**CO<sub>2</sub>** Dióxido de carbono.

**GaAs** Arseniuro de galio.

**Ge** Germanio.

**H** Hidrógeno.

**HOMO** Highest occupied molecular orbital - Orbital molecular ocupado de mayor energía.

**ITO** Indium Tin Oxide - Óxido de indio y estaño.

**LEDs** Light emitting diodes - Diodos emisores de luz.

**LUMO** Lowest unoccupied molecular orbital - Orbital molecular desocupado de menor energía.

**N** Nitrógeno.

**O** Oxígeno.

**OLEDs** Organic light emitting diodes - Diodos orgánicos emisores de luz.

**OPV** Organic Photovoltaics - Orgánico fotovoltaico.

**OSC** Organic solar cell - Celdas solares orgánicas.

**P3HT** Poly(3-hexylthiophene).

**PCBM** [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester.

**PEDOT:PSS** Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato).

**PV** Photovoltaics - Fotovoltaico.

**Si** Silicio.

**Ti** Titanio.

# Capítulo 1

## Introducción

Hoy en día la demanda energética ha ido en aumento, por lo que buscar alternativas a las fuentes de energías convencionales se ha convertido en prioridad debido a que estas son agotables y altamente contaminantes. Una de las fuentes de energías renovables es el sol, ya que mediante dispositivos capaces de transformar la luz se puede generar energía eléctrica.

Dispositivos como celdas solares construidas con semiconductores inorgánicos (silicio) han surgido como alternativa; sin embargo, estos dispositivos siguen siendo caros para poder implementarlos del todo; debido a esto, se ha dado especial atención a las celdas orgánicas basadas en películas delgadas fabricadas con polímeros semiconductores. La principal limitante que presentan las celdas solares construidas con polímeros es la baja eficiencia de conversión; sin embargo, este tipo de celdas solares han incrementado considerablemente su eficiencia utilizando la estructura heterounión de volumen (BHJ); es decir, una configuración donador/aceptor. Esta estructura consiste en una mezcla de polímeros con características diferentes, en donde se utiliza el polímero conjugado P3HT (poly(3-hexylthiophene)) como donador de electrones y un derivado del fullereno, es decir, el PCBM ([6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester) como aceptor de electrones.

### 1.1. Planteamiento del problema

Los dispositivos fabricados a base de semiconductores inorgánicos (silicio y arseniuro de galio) actualmente es una tecnología muy cara y poco eficiente para reemplazar del todo a las energías a base de combustibles fósiles. Los semiconductores como el silicio ofrecen una eficiencia aceptable, pero tiene algunos defectos como poca flexibilidad por lo tanto muy frágil; por otro lado, está el arseniuro de galio el cual ofrece mayor eficiencia pero con un alto costo de extracción y posteriormente de fabricación. Es por eso la importancia de investigar otro tipo de semiconductores (polímeros se-



miconductores) que sean más baratos y que presenten mejores propiedades. Con esto se obtendría una mejor eficiencia para hacer este tipo de tecnología más rentable.

## 1.2. objetivos

### 1.2.1. Objetivo general

Establecer una metodología para la fabricación de una celda solar con estructura BHJ, utilizando el compuesto semiconductor P3HT:PCBM.

### 1.2.2. Objetivos específicos

- Preparar los compuestos P3HT y PCBM en solución utilizando clorobenceno como solvente.
- Depositar sobre sustratos de vidrio la soluciones de P3HT y PCBM mediante la técnica de centrifugado y realizar mediciones de transmitancia y absorbancia.
- Realizar la comparación de resultados obtenidos al realizar las mediciones de los compuestos de P3HT y PCBM con los resultados encontrados en la literatura.
- Realizar tratamientos térmicos en películas delgadas de semiconductores orgánicos.

## 1.3. Justificación

Como todos sabemos la energía a base de combustibles fósiles como la gasolina, el gas natural, etc. son una fuente de energía que se agotarán algún día, sin contar que son altamente contaminantes. Es por eso que desde tiempo atrás se ha dado especial atención a la generación de energía renovable, dentro de las cuales figuran la energía hidráulica, energía solar, energía eólica y energía geotérmica, siendo esta última, la más explotada en México. Esto como una alternativa a la generación de energía por métodos convencionales (mediante el uso de combustibles fósiles).

Un método de generación de energía renovable es mediante el uso de tecnologías basadas en energía solar, estas tecnologías pueden ser dispositivos fotovoltaicos como celdas solares fabricadas con semiconductores inorgánicos, los más comunes son el silicio y el arseniuro de galio. Otros tipos de materiales utilizados en la elaboración de celdas solares son: silicio poli cristalino, silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe), etc. pero a pesar de ser una tecnología muy prometedora, las celdas solares aún no han alcanzado la eficiencia suficiente como para reemplazar la generación de energía

usando combustibles fósiles, eso sin contar el alto costo al implementar esta tecnología, por lo que se está trabajando en la elaboración de celdas solares a base de polímeros, estas celdas se pueden clasificar por el tipo de donante-aceptor, por ejemplo: polímero-fullereno, polímero-polímero y celdas solares híbridas. La fabricación de celdas solares a base de polímeros pueden tener ciertas ventajas, una de ellas es que reduciría costos de manufactura y de implementación. los compuestos orgánicos como el P3HT y el PCBM presentan excelentes propiedades optoelectrónicas, propiedades tales como espectro de absorción y porcentaje de transmitancia, dichas propiedades los hace materiales excelentes para aplicaciones en celdas solares. A partir de los resultados obtenidos de las diferentes mediciones del P3HT:PCBM, se realizará la comparación con los datos reportados en la literatura, y así poder establecer una metodología para la fabricación de celdas solares utilizando compuestos orgánicos.

## 1.4. Hipótesis

los compuestos orgánicos como el P3HT y el PCBM presentan excelentes propiedades optoelectrónicas, propiedades tales como espectro de absorción y porcentaje de transmitancia, dichas propiedades los hace materiales excelentes para aplicaciones en celdas solares. A partir de los resultados obtenidos de las diferentes mediciones del P3HT:PCBM se realizará la comparación de estos con los datos reportados en la literatura y así poder establecer una metodología para la fabricación de celdas solares utilizando compuestos orgánicos.

## 1.5. Antecedentes

La idea de obtener algunos compuestos orgánicos, los cuales tuvieran propiedades eléctricas tales como la conductividad eléctrica e incluso la superconductividad, surgió hace varias décadas como una posibilidad dentro de la mente de algunos miembros dentro de la comunidad científica. La idea era crear un conjunto de moléculas o macromoléculas orgánicas, las cuales deberían estar constituidas por elementos ligeros de la tabla periódica, los cuales presentarían una movilidad electrónica elevada y un alineamiento paralelo de sus espines similar al que presentan los metales; es decir, se pensaba en obtener compuestos que presentaran propiedades opuestas a lo que en ese entonces mostraban los compuestos orgánicos. Todo esto ocurriría en el año de 1911 cuando MacCoy y Moore reportaron la posibilidad de obtener compuestos orgánicos conductores (MacCoy y Moore, 1911).

Pero como ya se mencionó antes, en esa época los compuestos orgánicos solo se conocían como materiales eléctricamente aislantes; por tanto, la hipótesis de obtener materiales orgánicos conductores no fue del todo aceptada. Y no fue sino hasta

el año de 1954, cuando un grupo de investigadores japoneses reportaron que la sal de perileno con bromo tenía algunas propiedades eléctricas, la cual fue considerada como el primer compuesto orgánico conductor de la historia (Akamatsu, Inokuchi, y Matsunaga, 1954).

Como dato adicional Pope en el año de 1963 dio a conocer el fenómeno de electro luminiscencia en un cristal de antraceno, el cual fue el primer compuesto orgánico estudiado que presentaba esta propiedad (Pope, Kallaman, y Magnate, 1963). Pero tuvo que pasar mucho tiempo para que por fin se obtuviese el primer ejemplo de metal orgánico, fue en el año de 1972 cuando se obtuvo dicho metal: el cual consistía en la transferencia de carga entre el tetratriafulvaleno y el tetraciano-p-quino-dimetanol, TTF-TCNQ. (Ferraris, Cowan, Waatka, y Perlstein, 1972).

Otro descubrimiento importante se dio 5 años más tarde; es decir en 1977, cuando se descubrió el primer ejemplo de un polímero conductor: este se trata del poliacetileno dopado (Shirakawa, Louis, MacDiarmid, Chiang, y Heeger, 1977), Por el que H. Shirakawa, A. G. McDiarmid y A. J. Heeger fueron galardonados con el premio nobel de Química en el año 2000. Para hacer efectivo el dopaje se adiciono agentes oxidantes que actúan como aceptores y agentes reductores que actúan como donadores de electrones. Con el dopaje de este polímero conjugado, se inició el desarrollo de nuevos materiales orgánicos con propiedades eléctricas y ópticas específicas, los cuales pueden ser implementados en el área de la electrónica (Miller, 2000).

Desde entonces, la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares orgánicas (por sus siglas en inglés, Organic solar cells (OSC)) en configuración de una sola capa, se mantuvo inferior a 0.1 % durante más de 20 años, el motivo de que la eficiencia de conversión resultara muy baja, se debe en gran parte a las bajas constantes dieléctricas de los semiconductores orgánicos (Greeg y Hanna, 2014).

Posteriormente la aplicación de polímeros conductores en celdas solares orgánicas siguió su curso, en este caso a base de poliacetileno la cual logro alcanzar una eficiencias del 0.3 %, y fue cuando se empezaron a realizar investigaciones sobre polímeros, pero estos teniendo doble función; es decir, como dispositivo fotovoltaico y como Diodo emisor de luz. (Li y cols., 2005).

Fue en el año de 1987 cuando se obtuvieron los primeros avances significativos logrados con celdas solares orgánicas, estos resultados consistían en una configuración bicapa basados en películas orgánicas, depositadas a través de evaporación. Estos dispositivos consistían en ser fabricados con estructura de dos capas tipo heterounión, donde uno de los materiales con características de aceptor de electrones reemplazaría a un semiconductor tipo  $n$  y, el otro material que reemplazaría a un semiconductor tipo  $p$  era un compuesto donador de electrones (Tang y VanSlyke, 1987).

Pero el principal avance de OSC fue en 1995, cuando se informó de la configuración de heterounión de volumen (bulk heterojunction, "BHJ") (Yu, Gao, Hummelen, Wudl, y Heeger, 1995). En esta configuración, el material donador de electrones (normal-

mente es un polímero), se encuentra mezclado con un material aceptor (un fullereno soluble). Para hacer efectiva dicha mezcla, normalmente se utiliza un solvente orgánico. Esta mezcla posteriormente es depositada por diversos métodos: uno de estos métodos es el depósito por centrifugado el cual es el más utilizado en cuanto a investigación se refiere. Pero a pesar de esto, no se cuenta con una caracterización de este método disponible, es por eso la importancia de desarrollar dicha caracterización con el fin de ofrecer un ahorro de tiempo en la fabricación y caracterización de estos dispositivos. Otro avance importante que se ha reportado, es la implementación de un tratamiento térmico (annealing), lo cual aumenta significativamente los parámetros eléctricos de las celdas solares orgánicas fotovoltaicas, estos parámetros son: el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y la densidad de corriente en corto circuito ( $I_{sc}$ ) (Y. Kim y cols., 2005). Además de estos cambios, se han introducido capas transportadoras de huecos como por ejemplo el PEDOT:PSS o poli(3,4-etilendioxitiofeno) : poli(estirenosulfonato), siendo este un material derivado del politiofeno. Este material se aplica directamente en la parte superior del electrodo de ITO. La incorporación de esta capa facilita la transferencia de portadores entre la capa activa y los respectivos electrodos.

Uno de los polímeros ampliamente usados hoy en día en la creación de celdas solares en configuración heterounión de volumen es el P3HT (poly(3-hexylthiophene)), sobre el que se tiene gran información publicada, los dispositivos fabricados con este material tienen gran dependencia a varios factores tales como: recocido (annealing), disolvente y método de deposición de la película, la eficiencia para dispositivos fabricados con este material es de aproximadamente el 6% (Ma, Yang, Gong, Lee, y Heeger, 2005). Otro tipo de configuración sobre el cual se tienen reportes de eficiencias aceptables, es mediante el uso de geometría apilada; es decir, celdas solares orgánicas fabricadas en tándem, las cuales están formadas por varias capas activas y con diferentes polímeros. Con esta configuración se han reportado eficiencias del 6.5% (J. Y. Kim y cols., 2007).

Si bien, a gran escala las celdas que cuentan con mayor eficiencia son las celdas solares a base de silicio y las de película delgada, por otro lado, la eficiencia de las celdas solares a base de polímeros no se queda atrás, debido a que en poco tiempo han alcanzado una eficiencia muy aceptable. En la Figura 1.1 se observa la eficiencia a lo largo del tiempo de los diferentes tipos de celdas solares bajo configuraciones diferentes.

Como se puede apreciar en la figura 1.1 los dispositivos que presentan las mayores eficiencias son las celdas de unión múltiple (Multi-junction Cells), unión simple (Single-Junction GaAs) y las celdas de silicio cristalino (Crystalline Si Cells); sin embargo, sus costos son muy elevados, razón por la cual este tipo de dispositivos aún no pueden implementarse del todo. Es aquí cuando la elaboración de celdas solares orgánicas toma relevancia, debido a que pretende ser una tecnología más barata.

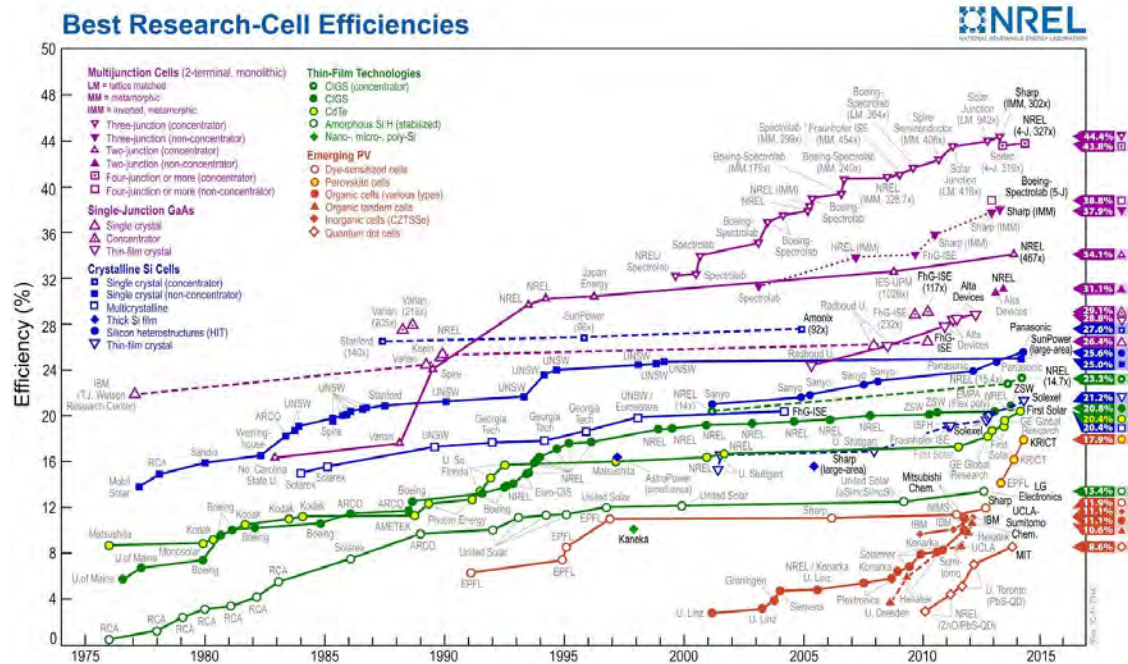


Figura 1.1: Línea de tiempo en la cual se reportan las eficiencias de conversión de energía de diferentes tipos de celdas solares.

Con el paso de los años se ha realizado investigación y experimentación con el fin de incrementar la eficiencia y así poder implementar esta tecnología; por consiguiente, las celdas solares orgánicas deberán tener una eficiencia de conversión de potencia de al menos el 10 %, con esta eficiencia dichos dispositivos podrían generar electricidad, la cual se podría comparar con la energía producida mediante celdas solares basadas en Silicio, y así ofrecer un método de obtención de energía alternativo y sustentable.

Actualmente la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo pretende dar comienzo a la investigación y elaboración de celdas solares a base de polímeros, debido a que este tipo de tecnología es muy prometedora. Sin embargo, el principal inconveniente es que no se cuenta con una técnica establecida para la fabricación de este tipo de dispositivos, razón por la cual la meta que se ha propuesto en este trabajo es: desarrollar y establecer una metodología para la fabricación de celdas solares orgánicas utilizando el polímero conjugado P3HT (poly(3-hexylthiophene)) y un derivado del fullereno; el PCBM ([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester), los datos recabados serán tomados como referencia para trabajos futuros realizados en la Universidad.

El uso del **P3HT:PCBM** es debido a que son los materiales que más se utilizan a nivel investigación en la elaboración de celdas solares orgánicas; por tanto, se realizará una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, con los resultados reportados en la literatura.

# Capítulo 2

## Conceptos básicos

### 2.1. Introducción

En este capítulo se abordarán los antecedentes acerca de las celdas solares, como quien construyó la primer celda solar así como que laboratorios fueron los pioneros en desarrollar esta tecnología, además se tocarán conceptos básicos que son necesarios al hablar de celdas solares; tales como la estructura de una celda solar y el funcionamiento básico de esta.

Así mismo se tocarán temas como la estructura química y eléctrica de los semiconductores orgánicos e inorgánicos, también cuál es la clasificación de semiconductores orgánicos los cuales pueden clasificarse en base a su tamaño, aplicaciones, etc. Se determinará los parámetros importantes al momento de obtener la curva característica de la celda solar, tales como voltaje de circuito abierto, corriente de cortocircuito, factor de forma o factor de llenado, etc.

Se describen los tipos de configuraciones al momento de crear una celda solar, dentro de la cuál se encuentra la de heterounión de volumen (bulk heterojunction) que es la configuración que se utilizó en esta tesis. Esta configuración consiste en una sola capa activa que emplea **P3HT** como donador de electrones y **PCBM** como aceptor de electrones.

### 2.2. Antecedentes

Actualmente, se trabaja con dispositivos electrónicos comerciales que se fabrican utilizando semiconductores inorgánicos en su mayoría, tales como el silicio y el germanio, los cuales brindan propiedades electrónicas excelentes. Pero a pesar de esto, se ha generado un gran interés en obtener dispositivos electrónicos utilizando semiconductores orgánicos, y aunque actualmente es posible fabricar algunos dispositivos como OLEDs y algunos prototipos de celdas solares orgánicas; se sigue trabajando en

este último con el fin de proporcionar una caracterización y mejora de su eficiencia respecto a las celdas solares convencionales (fabricadas con silicio u otro material inorgánico), todo esto, con el propósito de hacer rentable la fabricación e implementación de estos dispositivos.

Hoy en día la energía solar está siendo explotada de varias formas, en especial con las celdas solares basadas en silicio, las cuales transforman la luz del sol en electricidad, esto a través del efecto fotovoltaico. En el año 1883, Charles Fritts construyó la primera celda solar, la cual contaba con tan solo el 1% de eficiencia. Esta celda se construyó usando como semiconductor el selenio con una delgada capa de oro, pero debido a su gran costo no se utilizó como generador de electricidad, sino que su aplicación fue como sensor de luz en las cámaras fotográficas (Fernández, 2010).

La industria de las celdas solares como tal, se inició en 1953, cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido: esta convertía 5% de la energía del sol produciendo solo 5 mW de potencia eléctrica (Sun y Sariciftci, 2005).

Las investigaciones sobre cómo mejorar la eficiencia en las celdas solares siguieron, y fue en 1958 cuando la empresa Hoffman Electronics creó una celda solar con una eficiencia del 10%, dicha celda estuvo disponible comercialmente. Posteriormente en 1960 la misma empresa creó una celda solar con una eficiencia de 14%, cabe aclarar que estas celdas solares fueron fabricadas con semiconductores inorgánicos (Vicini y Micheloud, 2012).

Las celdas solares inorgánicas han sido optimizadas y hoy en día pueden operar con una eficiencia de conversión de potencia eléctrica mayor al 20%. No obstante, la tecnología fotovoltaica basada en semiconductores inorgánicos como el silicio requiere condiciones de fabricación especializadas, lo cual implica costos elevados que hasta ahora ha restringido su uso masivo, además, dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes como el CO<sub>2</sub> (Barbosa y cols., 2012).

### 2.3. Celdas orgánicas y celdas híbridas

Una celda solar (celda fotovoltaica) es un dispositivo encargado de convertir directamente la energía de la luz solar en energía eléctrica. El proceso que permite transformar la energía luminosa en energía eléctrica es el efecto fotoeléctrico (Coughlin y Driscoll, 1999).

Las celdas solares orgánicas consisten fundamentalmente en dos materiales orgánicos, uno donador de electrones y el otro aceptor de electrones, cuyas estructuras se encuentran interpenetradas entre los electrodos, estos electrodos debe tener ciertas características: uno de estos debe tener transparencia óptica y una alta conductividad eléctrica, el otro, en la mayoría de los casos, debe ser un electrodo metálico, permitien-

do la transferencia de carga a través de las redes formadas por las fases de materiales donador y aceptor.

La celda solar híbrida está basada en la combinación de materiales orgánicos e inorgánicos, lo cual permite la combinación de las propiedades de los semiconductores inorgánicos, con las excelentes propiedades para la formación de películas que presentan los semiconductores orgánicos. Los materiales orgánicos son baratos, fáciles de procesar y sus propiedades pueden ser adaptadas por diseño molecular. Por otro lado, los materiales inorgánicos pueden ser producidos como nanopartículas inorgánicas semiconductoras, que tienen la ventaja de poseer altos coeficientes de absorción.

## 2.4. Semiconductores inorgánicos

El prefijo semi normalmente se aplica a un rango de nivel entre dos límites, el término conductor se aplica a cualquier material que permita el flujo de carga cuando una fuente de voltaje de magnitud limitada, se aplica a través de sus terminales (Boylestad y Nashelsky, 2003). Por lo tanto, los semiconductores son materiales que presentan propiedades eléctricas ya sea conductivas como aislantes, estos dispositivos son de gran interés práctico, debido a que constituyen una amplia variedad de dispositivos utilizados en electrónica. La conductividad eléctrica de estos materiales es mucho menor que la conductividad de la mayoría de los metales, pero aumenta rápidamente con la temperatura (ver figura 2.1), a diferencia de los metales en los que casi siempre su conductividad disminuye al aumentar la temperatura. La conductividad eléctrica de cualquier material incluyendo tanto los semiconductores orgánicos como inorgánicos, depende de que los electrones puedan moverse con mayor o menor libertad dentro del material (Portis y Young, 1974).

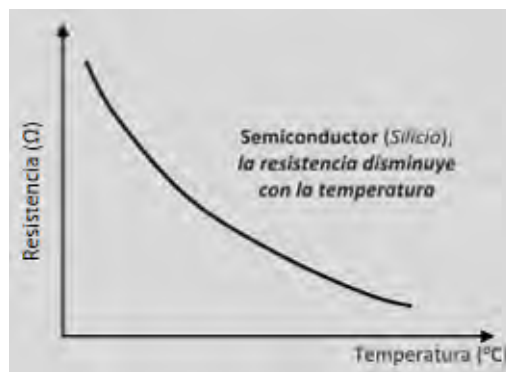


Figura 2.1: Curva característica de la resistencia de un semiconductor (silicio) al aumentar la temperatura.(Hermosa, 2012).

Los materiales que normalmente se utilizan para fabricar dispositivos electrónicos



son el silicio (Si), el germanio (Ge) y el Arseniuro de Galio (GaAs), dentro de los cuales el Silicio es el más utilizado actualmente. Por otra parte, el arseniuro de galio se utiliza comúnmente para la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs) y modernos circuitos integrados.

Una de las características principales de los semiconductores, es que poseen 4 electrones en su última banda, normalmente conocida como banda de valencia, en las figuras 2.2 y 2.3 se puede apreciar la estructura atómica de los semiconductores más comunes, el Silicio y Germanio respectivamente, en las que se observan los cuatro electrones ubicados en la banda de valencia así como su número atómico (Hermosa, 2012).

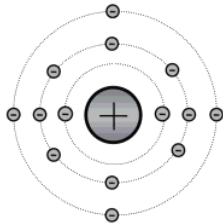


Figura 2.2: Átomo de Silicio (Si), número atómico: 14 (Hermosa, 2012).

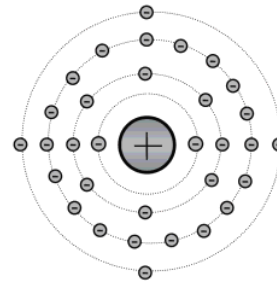


Figura 2.3: Átomo de Germanio (Ge), número atómico: 32 (Hermosa, 2012).

Otra de las características importantes de los semiconductores, es su estructura de bandas de energía, la cual será diferente en comparación con un material conductor y un material aislante. La estructura de bandas de energía para un material conductor, semiconductor y aislante se muestra en la figura 2.4.

Las dos bandas que aparecen en la figura 2.4 son las últimas que pueden estar ocupadas por los electrones de enlace del material y tienen el nombre de banda de valencia b.v. (de menor energía) y banda de conducción b.c. (de mayor energía). Estas bandas están separadas por una zona inaccesible o banda prohibida en la que no existen estados energéticos posibles para los electrones de enlace. Para que los electrones de una banda ya sea de valencia o conducción, participen en los procesos de conducción al aplicar un campo eléctrico deberán existir niveles o estados vacantes en dicha banda a los cuales el electrón se pueda trasladar (Albella, Martínez-Duart, y Agulló-Rueda, 2005).

En la estructura de bandas, los materiales conductores (figura 2.4 a) tienen una banda de conducción que está en contacto con la banda de valencia, en la cual existen numerosos niveles vacantes, permitiendo así la participación de estos enlaces en la conducción. Sin embargo, en los materiales semiconductores (figura 2.4 b) la banda de valencia se encuentra completamente llena y la de conducción vacía, separadas

mediante una energía de banda prohibida pequeña, de  $\sim 1\text{eV}$ , en este caso la conductividad de los semiconductores aumenta con forme al incremento de la temperatura.

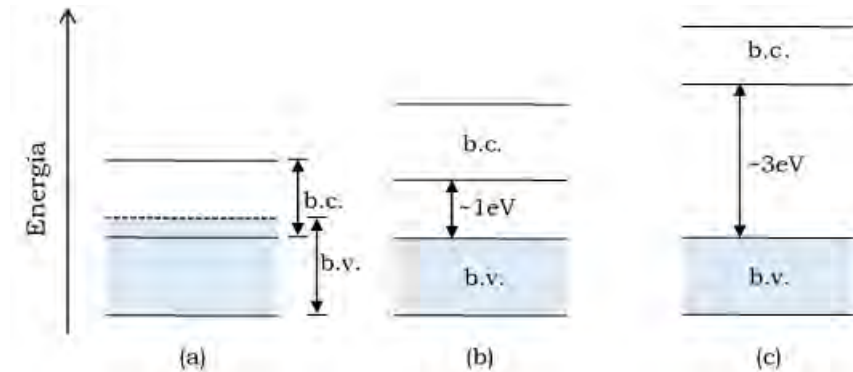


Figura 2.4: Estructura de bandas de un material: (a) conductor, (b) semiconductor y (c) aislante.

Para los materiales aislantes (figura 2.4 c) la banda de conducción está separada en  $\sim 3\text{eV}$  de la banda de valencia, por lo que se necesita una elevada energía para romper el enlace y mover los electrones hacia la banda de conducción. Por ello, la conductividad de este tipo de materiales a temperatura ambiente es extremadamente baja.

### 2.4.1. Semiconductores N y P

Los semiconductores inorgánicos como el silicio y el germanio tienen una estructura cristalina como la del diamante, en la que cada átomo está rodeado por otros cuatro átomos, los cuales forman una red cristalina (figura 2.5).

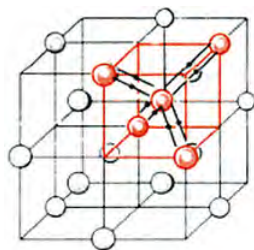


Figura 2.5: Red cristalina del germanio y del silicio (Senner, 1994).

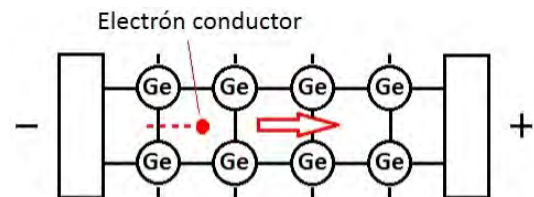


Figura 2.6: Conducción por electrones, en los semiconductores (Senner, 1994).

En las capas exteriores de los átomos de germanio y silicio, hay cuatro electrones que realizan la unión química entre los átomos, los cuales se llaman electrones de valencia. Cada electrón de valencia pertenece a su propio átomo y al contiguo. De

esta forma, los átomos están unidos entre sí, a esta unión se llama unión por pares de electrones.

A temperaturas bajas, un electrón no puede abandonar su posición en la red cristalina; por tanto, a esa temperatura el cristal no es conductor; en cambio, sí un semiconductor se encuentra a temperatura ambiente, entonces los átomos se encuentran en movimiento en de la red cristalina; es decir, se encuentran oscilando alrededor de su posición central o de reposo. Si se aplica una tensión al cristal, dichos electrones libres se mueven del polo negativo hacia el polo positivo de la fuente de tensión (ver figura 2.6). Los electrones que se pueden mover libremente en el cristal se les denominan electrones conductores. Al abandonar un electrón de valencia su posición en la red, deja un espacio vacío; dichos espacios vacíos se les denominan huecos y dichos huecos colaboran en la conducción de la corriente. Al aplicar una tensión al semiconductor, un electrón de valencia próximo puede ir a ocupar dicho hueco, por consiguiente dicho electrón ha dejado vacío a su vez un hueco, repitiendo una vez y otra este proceso (Senner, 1994).

Al aplicar una tensión al cristal semiconductor, los electrones conductores se mueven del polo negativo al positivo y los huecos del polo positivo al negativo. En un semiconductor, cuanto mayor es la temperatura y debido al efecto térmico, se producen más electrones conductores y por lo tanto más huecos.

## 2.5. Semiconductores orgánicos

Se sabe que los polímeros tienen propiedades aislantes; es decir, no conducen la electricidad. Sin embargo, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa cambiaron la perspectiva que se tenía sobre esto al descubrir que un polímero puede hacerse conductor, casi como un metal. Este descubrimiento posteriormente haría que los galardonaran en el año 2000 con el premio nobel de química, debido al descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores (Nobelprize, 2000).

Para esto, en los años cincuenta el poliacetileno ya era conocido como un polvo negro insoluble en disolventes orgánicos, y fue en el año de 1974 cuando Shirakawa preparó accidentalmente una película de acetileno con aspecto y brillo metálico; sin embargo, a pesar de su aspecto metálico este material no era conductor. Fue hasta el año de 1977 cuando Shirakawa, McDiarmid y Heeger descubrieron que exponiendo una película de poliacetileno a la acción de los vapores de cloro, bromo, yodo, pentafluoruro de arsénico o sodio, la conductividad eléctrica crecía más de doce órdenes de magnitud, con lo cual se producía una transición de semiconductor a metal (Shirakawa y cols., 1977). Este tratamiento químico fue denominado como dopaje, por analogía al proceso de dopado de los semiconductores inorgánicos, es por eso que a la forma conductora del poliacetileno se denomina poliacetileno dopado.

Los materiales orgánicos utilizados como semiconductores deben someterse al proceso de dopaje, ya que por su naturaleza química son considerados como eléctricamente aislantes. El proceso de dopaje consiste en agregar impurezas dentro de su estructura, con lo cual pueden transformarse en materiales semiconductores eléctricos extrínsecos.

### 2.5.1. Estructura química y electrónica de los semiconductores orgánicos

Un material orgánico es aquel que contiene como elemento principal al carbono (C) y está combinado con otros elementos, como hidrógeno (H), nitrógeno (N), oxígeno (O), etc. Está formado por moléculas que son eléctricamente neutras, pero son atraídas por sus moléculas vecinas por fuerzas de Van der Waals. La estructura química de los semiconductores orgánicos típicos se presenta en la figura 2.7. Existen dos tipos principales de semiconductores orgánicos: los semiconductores a base de moléculas pequeñas (figura 2.7 (e)) y los polímeros, donde las moléculas individuales llamadas monómeros (figura 2.7 (a-d)) al ser unidos en una cadena muy grande forman una macromolécula.

En la figura 2.7 el inciso (a) corresponde a: poly(acetylene) **PA**, (b) poly(para-phenylene-vinylene) **PPV**, (c) PPV sustituido **MDMO-PPV**, (d) poly(3-hexyl thiophene) **P3HT**, y (e) derivado de C60 **PCBM**. Los enlaces alternados dobles y simples pueden apreciarse en la estructura química de cada uno de los componentes.

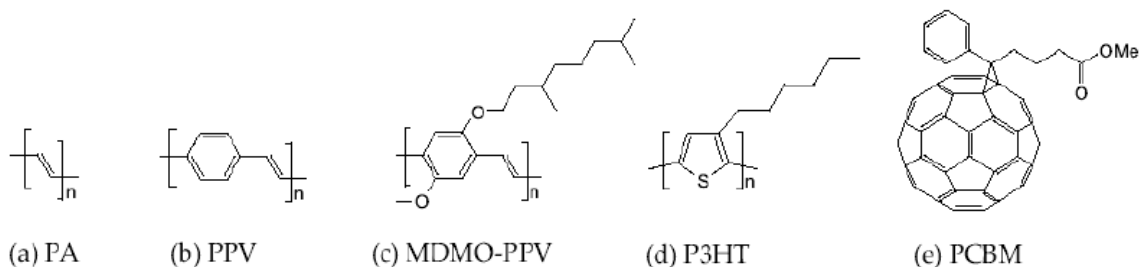


Figura 2.7: Estructura química de los componentes orgánicos (Tesis: Azuri A. S. J. (julio 2013) INAOE: Puebla).

En los materiales orgánicos los átomos de carbono se unen por enlaces covalentes que pueden ser de dos diferentes tipos, sigma ( $\sigma$ ) y pi ( $\pi$ ). Los primeros son enlaces sencillos, es decir sólo intervienen un par de electrones, mientras que en los enlaces pi pueden existir un enlace doble o uno triple (intervienen 2 o 3 pares de electrones); ambos enlaces ( $\sigma$  y  $\pi$ ) presentan diferentes propiedades tanto estructurales como

electrónicas, un ejemplo es en la deslocalización de los electrones que ocurre cuando en el enlace participan 2 o 3 pares de electrones. En tal caso se dice que se tiene una estructura conjugada; es decir, una alternancia de enlace simple y doble (ver figura 2.8) con lo cual proporciona al compuesto propiedades opto-electrónicas; no obstante, también pueden tener propiedades de semiconductores o conductores.

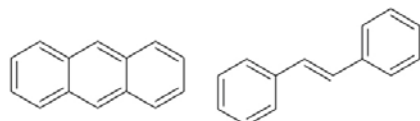


Figura 2.8: Estructura química general de moléculas orgánicas conjugadas (Artículo: Pérez G. E., Maldonado R. J. L. (2010). Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.).

Los polímeros conjugados tienen un comportamiento eléctricamente como semiconductores clásicos, esto es debido al solapamiento de los orbitales a lo largo de la cadena polimérica, conduciendo a electrones  $\pi$  deslocalizados. Un salto de energía bien definido (band gap) aparece entre las bandas de valencia  $\pi$  (enlazante) y la de conducción  $\pi^*$  (anti enlazante), con el cual se obtiene un esquema de bandas semejante al de un semiconductor clásico. Cuando las bandas se encuentran parcialmente llenas (banda  $\pi^*$ ) o vacías (banda  $\pi$ ), por ejemplo, por transferencia electrónica de los agentes dopantes, estos polímeros muestran propiedades conductoras parecidas a las de los metales (Martin, 2005).

Las propiedades electrónicas de los semiconductores orgánicos están dadas por los electrones en orbitales  $\pi$  - conjugados. Las funciones de onda que describen los orbitales  $\pi$  son mucho menos localizadas que funciones de onda de los orbitales  $\sigma$ . Los orbitales  $\pi$  de los átomos adyacentes se traslapan, formando una especie de bandas y por lo tanto los electrones en orbitales  $\pi$  pueden moverse de un átomo de carbono hacia otro a lo largo de cadena polimérica como se muestra en la figura 2.9.

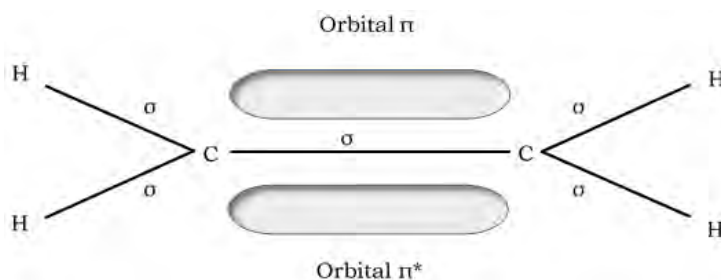


Figura 2.9: Enlace doble en una molécula de etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Todos los enlaces sigma ( $\sigma$ ) están representados por líneas sólidas y los orbitales atómicos de los átomos C se traslapan para formar enlace molecular orbital pi ( $\pi$ ).

Los electrones pi ( $\pi$ ) con energía más alta, están en los orbitales moleculares ocupados y se llama HOMO y son los más fáciles de excitar o ionizar, esto sin interrumpir los enlaces sigma ( $\sigma$ ) que mantienen unida a la molécula. Los orbitales moleculares no ocupados con más baja energía se llama LUMO. Debido a que los orbitales moleculares no ocupados con más baja energía (LUMO) también son orbitales  $\pi$ , la transición electrónica de HOMO a LUMO se conocen como transición  $\pi - \pi^*$ .

Debido a que existen las bandas HOMO y LUMO es que se puede describir los fenómenos electrónicos en polímeros conductores, como son: la absorción, emisión, generación y transporte de carga.

### 2.5.2. Clasificación de los semiconductores orgánicos

Existe una gran variedad de semiconductores orgánicos, por lo que pueden clasificarse en base a su tamaño, aplicaciones, propiedades reológicas, etc. En la figura 2.10 se presenta una idea general de los distintos sistemas empleados como semiconductores orgánicos, los cuales se basan en familias de compuestos: pequeñas moléculas, polímeros, sistemas discóticos, complejos de transferencia de carga, fullerenos, nanotubos y grafenos (García, 2012).

### 2.5.3. Aplicación de los polímeros semiconductores

Uno de los principales intereses en usar polímeros es que tiene un bajo costo de manufactura, debido a que pueden ser sintetizados mediante procedimientos en solución.

Debido a los progresos obtenidos mediante las investigaciones, se han considerado los materiales orgánicos como una alternativa viable en diversas aplicaciones: como la elaboración de diodos orgánicos emisores de luz (OLED's) y la fabricación de celdas solares basadas en materiales orgánicos.

Los materiales más utilizados en las celdas solares basadas en mezcla son: el polímero conjugado P3HT (poly(3-hexylthiophene)) y el derivado de fullereno, el PCBM ([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester) (Waldauf, Brabec, y Schilinsky, 2002). Pero a pesar de que son los compuestos más utilizados aún no se llega a la eficiencia esperada. Por lo que después de haber concluido la elaboración de la celda se debe recurrir a algunas técnicas para aumentar su eficiencia.

Una de las técnicas empleadas para aumentar la eficiencia de los dispositivos consiste en realizar un post-procesado térmico (annealing). Este annealing favorece la ordenación y segregación de los materiales. El tiempo y temperatura óptima del annealing dependen de características de la celda, tales como el espesor de la capa activa, las concentraciones de los materiales o el disolvente utilizado (Ryu, Cha, y Jang, 2009). Logrando una optimización tanto de la estructura como de los parámetros

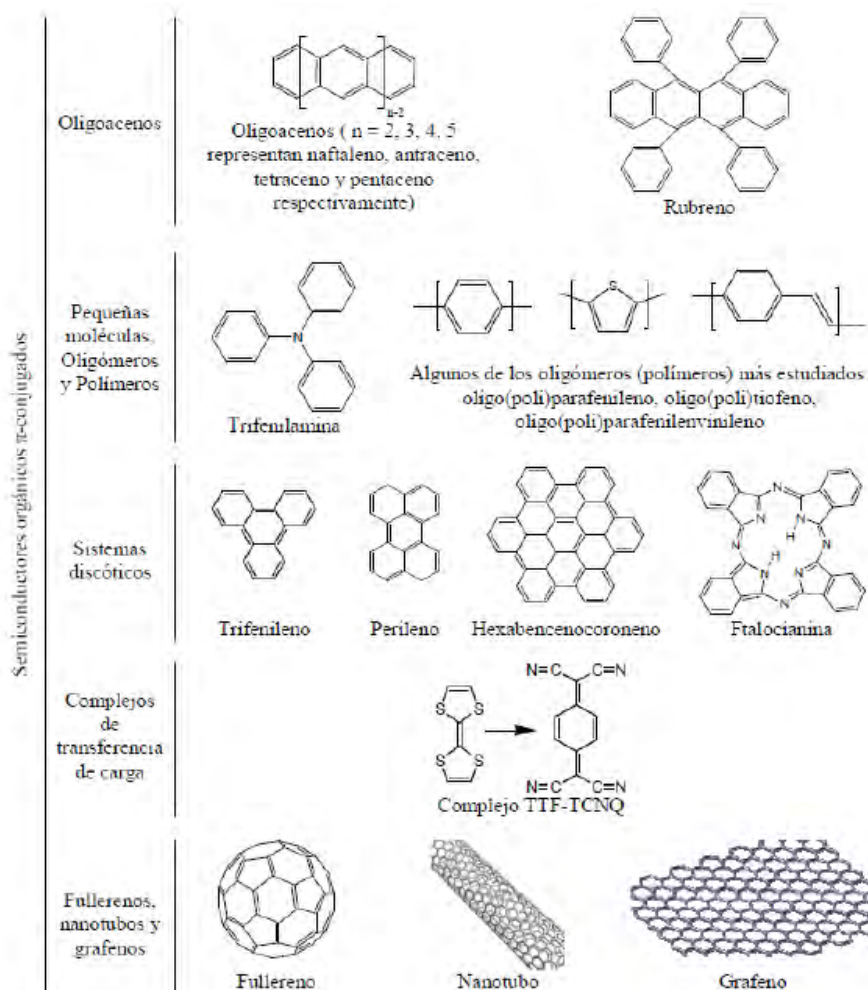


Figura 2.10: Clasificación de los semiconductores orgánicos  $\pi$ -conjugados, con algunos ejemplos (García, 2012).

de fabricación, se han conseguido alcanzar eficiencias de 6.8 % con dispositivos basados en P3HT/PCBM. Estos datos fueron reportados en el año 2009 (Lee, Kim, Shim, y Park, 2009).

## 2.6. Conductividad eléctrica

Todo material que sea capaz de permitir el paso de corriente eléctrica en forma continua al aplicarle una diferencia de potencial es llamado conductor. Es por eso, que la conducción eléctrica es el movimiento de cargas eléctricas en el espacio, pero esta varía dependiendo de las características del material (Farina, 2010).

### 2.6.1. Conductividad eléctrica en semiconductores

En este tipo de materiales se forman dos bandas, una con  $4N$  niveles energéticos llenos (banda de valencia) y otra con  $4N$  niveles energéticos vacíos (banda de conducción), La diferencia de energía entre ambas bandas es el gap de energía semiconductor (banda prohibida o band gap).

Dado que los electrones se distribuyen en órbitas que rodean al núcleo, a partir de los electrones que se encuentren en la ultima banda (banda de valencia) se puede determinar el tipo de material; es decir, si en en la banda de valencia se encuentran menos de 4 electrones entonces es un material conductor, si tiene 4 electrones en la banda de valencia es un semiconductor y sera un aislante si posee más de 4 electrones en la banda de valencia.

Tratándose de un semiconductor inorgánico como el silicio, sus átomos tienen su orbital externo incompleto con sólo cuatro electrones denominados electrones de valencia. Estos átomos forman una red cristalina, en la que cada átomo comparte sus cuatro electrones de valencia con los cuatro átomos vecinos formando enlaces covalentes. A temperatura ambiente, algunos electrones de valencia absorben suficiente energía para librarse del enlace covalente y moverse a través de la red cristalina, convirtiéndose en electrones libres. Si a los electrones que han roto el enlace covalente, se les somete al potencial eléctrico de una pila, estos se dirigen al polo positivo (Portis y Young, 1974).

## 2.7. Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico fue descubierto por Heinrich Hertz en 1887, este efecto consiste en la formación y liberación de partículas cargadas eléctricamente (electrones): estas partículas se producen cuando se irradia luz solar u otra radiación electromagnética en un material. En el efecto fotoeléctrico externo, se liberan electrones en la superficie de un conductor metálico cuando este absorbe la energía de la luz (fotones) incidente.

El efecto fotovoltaico fue descubierto en el año 1937 por el físico francés Alexandre Edmond Becquerel, este descubrimiento lo realizó mientras estudiaba el efecto de la luz sobre celdas electrolíticas. Becquerel observo este fenómeno mientras experimentaba con un electrodo solido dentro de una solución electrolítica; al percatarse que se desarrollaba un voltaje cuando la luz incidía sobre el electrodo. Gracias a este descubrimiento se hizo posible el desarrollo de celdas solares (Vicini y Micheloud, 2012).

El efecto fotovoltaico (PV, por su acrónimo en inglés), es el proceso mediante el cual una celda fotovoltaica transforma la luz solar (fotones) en energía eléctrica. Los fotones pueden tener diferentes longitudes de onda; y por tanto, diferente energía.



Solamente los fotones que son absorbidos por la celda fotovoltaica generan electricidad al transferir su energía a un electrón de un átomo de la célula. Con la energía aportada, el electrón es capaz de abandonar su posición en el átomo e iniciar un movimiento formando parte de una corriente eléctrica. En resumen, el efecto fotoeléctrico es la propiedad que tienen ciertos semiconductores como el silicio o algún polímero para transformar la luz solar (fotones) en electricidad (Roldan y Toledano, 2011).

## 2.8. Estructura básica de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos (OPV's)

Una celda solar orgánica en su forma más simple se compone de una capa de polímero único entre dos materiales diferentes como electrodos. La estructura simplificada de una celda solar se muestra en la figura 2.11.

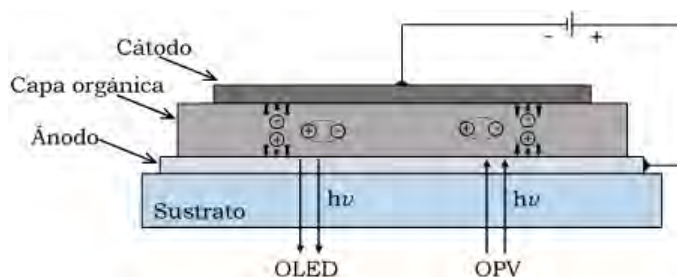


Figura 2.11: Esquema simplificado de dos dispositivos opto-electrónicos: un OLED y una celda OPV y los procesos de emisión y absorción de luz correspondientes a cada dispositivo.

En esta estructura la capa orgánica se encuentra entre los electrodos, el ánodo normalmente es una capa de ITO y el cátodo es un contacto metálico. El ITO y el contacto metálico son materiales que pueden ser reemplazados a fin de poder mejorar el desempeño del dispositivo.

## 2.9. Poly(3-hexylthiophene), (P3HT)

El Poly(3-hexylthiophene) o mejor conocido como P3HT es un polímero de la familia del politiofeno con ciertas propiedades ópticas, una de estas es la capacidad de absorber la luz con longitudes de onda de 650 nm. Comparando el espectro de absorción del P3HT con el espectro de emisión del sol, se puede apreciar un desajuste entre los espectros de absorción del P3HT y el espectro de emisión del sol. Para compensar esto, se podría utilizar un polímero de banda baja o polímero de bajo gap;

es decir, el espectro de absorción del polímero de banda baja tiene mejor ajuste con el espectro de emisión del sol. El polímero utilizado para mejorar la absorción de luz es el PCBM ([6,6] Phenyl C<sub>61</sub> Butyric acid Methyl ester), el cual ayuda con la cristalización en regiones de la heterounión. El PCBM es un derivado del fullereno, y debido a su alta movilidad, juega el papel de aceptor de electrones en las celdas solares orgánicas fabricadas con estructura BHJ (heterounión de volumen).

En la figura 2.12 se puede observar la absorbancia que tiene el P3HT, PCBM y la mezcla de ambos.

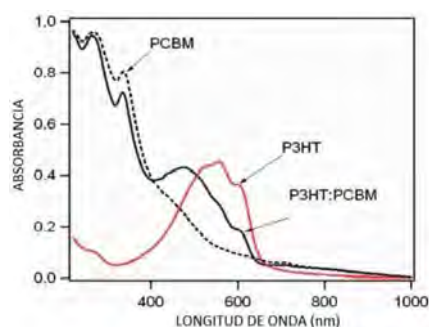


Figura 2.12: La línea punteada muestra el espectro de absorbancia del PCBM, la absorbancia del P3HT en la línea roja y la absorbancia de la mezcla P3HT:PCBM en negro.

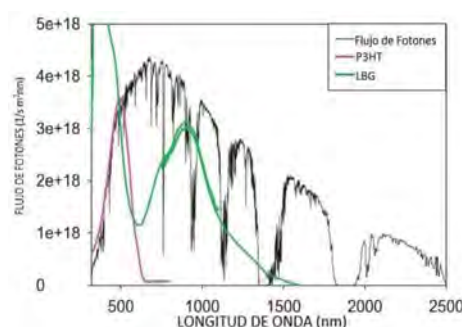


Figura 2.13: Flujo de fotones (radiación solar), espectro del P3HT y en verde espectro de los polímeros de bajo gap.

En la figura 2.13 se muestra el espectro de la luz emitida por el sol, en morado la absorbancia del P3HT y en verde se muestra como los polímeros de bajo gap tienen la capacidad de absorber energía más allá de 650 nm.

## 2.10. Coeficiente de absorción del P3HT (Poly(3-hexylthiophene))

En la figura 2.14 se puede observar el coeficiente de absorción del P3HT en función de la longitud de onda para diferentes solventes. Cabe destacar que la curva característica del coeficiente de absorción dependerá del solvente a utilizar (Yusli, Yun, y Sulaiman, 2009).

En este caso, la curva a la cual se le dará más importancia será la curva resultante de usar el clorobenceno como solvente, debido a que este solvente es el que se utilizó en este trabajo. En la tabla 2.1 se muestran las características del P3HT:PCBM teniendo clorobenceno como solvente.

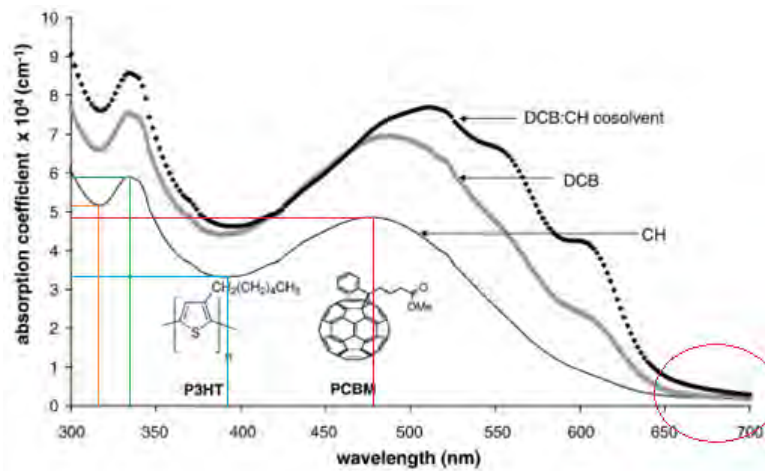


Figura 2.14: Coeficiente de absorción del P3HT para tres diferentes solventes, CH, DCH Y DCB:CH.

Tabla 2.1: Coeficiente de absorción de una muestra de P3HT:PCBM para diferentes longitudes de onda cuando se utiliza clorobenceno como solvente.

Características del P3HT:PCBM figura 2.14 (Yusli y cols., 2009)	
Muestra	Coeficiente de absorción
P3HT:PCBM con Clorobenceno como solvente	$\alpha(300) \approx 6 \times 10^4$
	$\alpha(330) \approx 6 \times 10^4$
	$\alpha(475) \approx 5 \times 10^4$

## 2.11. Porcentaje de transmitancia del P3HT (Poly(3-hexylthiophene))

El porcentaje de transmitancia del P3HT:PCBM reportado en la literatura se muestra en la figura 2.15 (Lewis, Lafalce, Togliola, y Jiang, 2011).

En la figura 2.15 se observa el porcentaje de transmitancia del P3HT:PCBM en función de la longitud de onda, en la figura se puede observar que la región de saturación empieza a 700 nm con un porcentaje de transmitancia de 91% y tiene un porcentaje mínimo de transmitancia de 500 nm con un valor de 20%. En la tabla 2.2 se muestran las características del P3HT:PCBM de la figura 2.15.

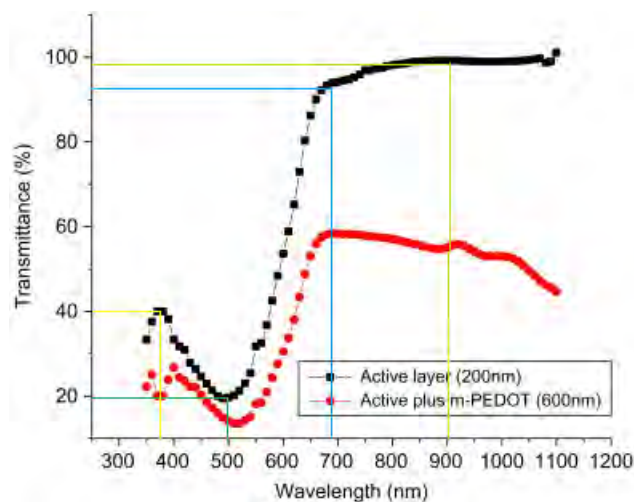


Figura 2.15: Coeficiente de absorción del P3HT para dos solventes.

Tabla 2.2: Porcentajes de transmittancias para una muestra de P3HT:PCBM a diferentes longitudes de onda.

Características del P3HT:PCBM figura 2.15 (Lewis y cols., 2011)	
Muestra	% de transmittancia
P3HT:PCBM	$T(370) = 40 \%$
	$T(500) = 20 \%$
	$T(690) = 91 \%$
	$T(900) = 99 \%$

## 2.12. Estructura donador/aceptor (P3HT:PCBM) de una celda solar con estructura en heterounión de volumen (bulk Heterojunction)

La configuración en bulk heterojunction (BHJ) o heterounión de volumen, consiste en una mezcla de polímeros con características diferentes, este tipo de configuración en la mayoría de los casos, está basado en la mezcla de P3HT (Poly (3-hexythiophene)) y PCBM (1-(3-methoxycarbonyl) propyl-1-phenyl [6, 6] C61). Dichos materiales son los más estudiados actualmente en el ámbito de las celdas solares orgánicas, la eficiencia de las celdas solares con P3HT:PCBM han tenido un amplio rango: que va desde el 0.1 % hasta el 8.4 %, este último obtenido por la empresa Heliatek.

En la figura 2.16 se puede apreciar la estructura de una celda solar orgánica con estructura bulk heterojunction. También se muestra en figura 2.17 la estructura química del PEDOT-PSS.

En esta estructura la capa activa; es decir, la capa donadora/aceptora está formada por P3HT:PCBM normalmente con una relación de peso de 1:1, generalmente para realizar la mezcla se utiliza un disolvente como puede ser el diclorobenceno, clorobenceno, etc. la mayoría de estos dispositivos son creados sobre sustratos de vidrio los cuales están cubiertos por Indium Tin oxide (ITO), el uso del ITO se debe a que es transparente y posee una buena conductividad eléctrica. El ITO tiene una resistividad de entre 10 y 20  $\Omega\text{m}^2$ . También se deposita una capa de interfaz en la cual normalmente se utiliza PEDOT:PSS, este es depositado sobre el vidrio con ITO.

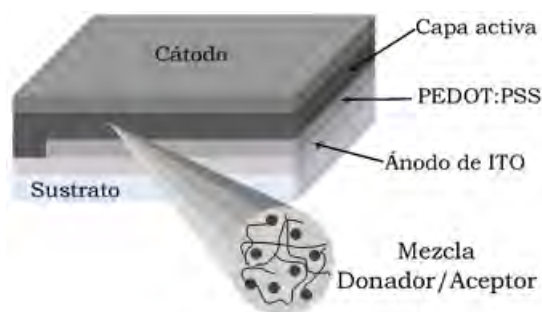


Figura 2.16: Estructura de una celda solar (con arquitectura BHJ) con sus diferentes capas.

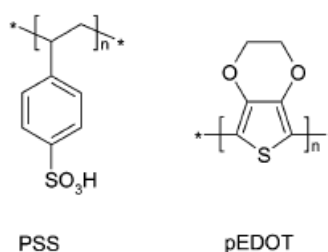


Figura 2.17: Estructura química del PEDOT-PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato))

Una de las características importantes acerca del uso del PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)), es que puede mejorar la calidad de la superficie de ITO, reduciendo la posibilidad de cortocircuitos; así mismo, facilita la inyección/extracción de huecos (Gunes, Neugebauer, y Sariciftci, 2007).

### 2.13. Efectos del recocido (annealing) o procesamiento térmico

El annealing es un proceso muy importante, ya que gracias a este se puede mejorar las propiedades optoelectricas de una mezcla de polímeros. Este proceso aplicado a celdas solares fabricadas a base de polímeros puede aplicarse ya sea al dispositivo final (post-recocido) o en la película del polímero solamente (pre-recocido). Durante este proceso la temperatura y el tiempo de este son los parámetros más importantes y dependerán en gran parte a las características propias del dispositivo, también se mostró que el recocido térmico puede mejorar la cristalinidad del polímero (Berggren y cols., 1994).

## 2.14. Caracterización eléctrica

Una de las características principales que mejor describen una celda solar es la relación corriente - voltaje (J-V), la cual se obtiene mediante la caracterización de la celda y consiste en determinar su eficiencia de conversión bajo condiciones de iluminación AM 1.5 o Air Mass 1.5 que es el estándar de iluminación solar a nivel del mar cuando el ángulo cenit del sol es aproximadamente 48°. En otras palabras, la condición Air Mass se define como la razón del camino óptico recorrido a través de la atmósfera de un haz de luz solar entre el camino óptico recorrido cuando el sol se encuentra directamente en el cenit (a nivel del mar) (Duffie y Beckman, 1980).

Los parámetros para determinar la eficiencia de una celda son: Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), Corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), Voltaje en el punto de máxima potencia ( $V_{max}$ ), Corriente en el punto de máxima potencia ( $J_{max}$ ) y Fill Factor o factor de llenado ( $FF$ ). Estos parámetros se calculan mediante la curva característica J-V de la celda, esta gráfica es generada por la celda para cierto rango de voltajes mientras la celda es iluminada por una fuente de luz de espectro AM 1.5. Para celdas solares orgánicas normalmente se establece la intensidad de la fuente de luz en 100 mW/cm<sup>2</sup>.

El punto de máxima potencia es aquel en donde el producto  $P = VJ$  entregado por la celda alcanza su valor máximo. La eficiencia de conversión de energía ( $\eta$ ) y el factor de llenado ( $FF$ ) de una celda solar fotovoltaica se determina a partir de las fórmulas 2.1 y 2.2 respectivamente (Benanti y Venkataraman, 2006). En donde  $P_{in}$  representa la potencia luminosa que incide en el área activa de la celda.

$$\eta = FF \frac{V_{oc} * J_{sc}}{P_{in}} \quad (2.1)$$

$$FF = \frac{J_{max} * V_{max}}{J_{sc} * V_{oc}} \quad (2.2)$$

La eficiencia de conversión se entiende como la razón de la máxima potencia eléctrica que puede desarrollar la celda sobre la potencia luminosa total incidente. Donde  $V_{oc}$  es el voltaje en circuito abierto,  $J_{sc}$  es la corriente de cortocircuito,  $FF$  es el factor de forma o de llenado, y  $P_{in}$  es la densidad de potencia de la luz incidente. Normalmente se utiliza el espectro AM 1.5, en el cual la intensidad de la luz ha sido estandarizada a 1000 W/m<sup>2</sup> con una distribución de intensidad espectral equivalente a la del sol en la superficie de la Tierra en un ángulo de incidencia de 48.2° (Rostalski y Meissner, 2000).  $J_{max}$  y  $V_{max}$  son la corriente y la tensión en el punto de máxima potencia.

Las características corriente - voltaje de una celda solar se muestran en la figura 2.18, en donde se puede ver la posición de los puntos voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y corriente del corto circuito ( $J_{sc}$ ).

Se entiende por  $J_{sc}$  la densidad de corriente entregada por la celda cuando esta es iluminada y ambas terminales de la celda se encuentran en corto circuito mediante un circuito externo, normalmente conectando los electrodos de la celda con un cable conductor. Se deduce que  $V_{oc}$  es el voltaje desarrollado por la celda cuando el circuito externo que conecta los electrodos de la celda se encuentra abierto, experimentalmente esto se puede realizar colocando una resistencia lo suficientemente grande como para considerarla infinita, en la mayoría de los casos esta resistencia suele ser el multímetro utilizado para realizar las mediciones de voltaje.

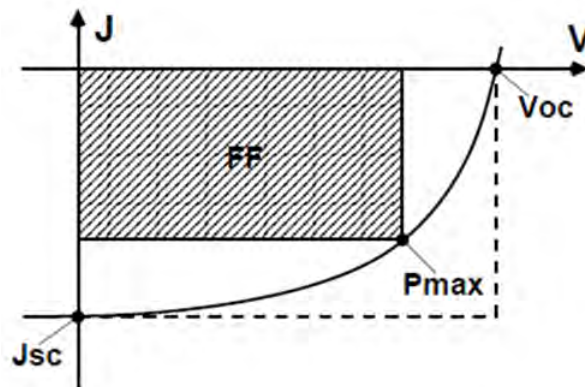


Figura 2.18: Curva característica corriente-voltaje (J-V) de una celda solar en donde se pueden apreciar los puntos importantes de la curva como el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) y el punto de máxima potencia ( $P_{max}$ ). Con el cociente de  $P_{max}$  sobre el producto de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  se obtiene el factor de forma o factor de llenado ( $FF$ ) (cociente del área del rectángulo pequeño (trazos diagonales) entre el área del rectángulo grande (línea punteada)).

Entre más cuadrada sea la curva J-V, entonces la potencia máxima de la celda se aproximara más al producto  $J_{sc} * V_{oc}$ . Idealmente se busca que  $FF$  sea lo más próximo posible a 1, esto teóricamente es posible cuando la curva J-V sea lo más cuadrada posible.

### 2.14.1. Corriente en cortocircuito ( $J_{sc}$ )

La corriente en corto circuito ocurre cuando la impedancia es aproximadamente cero (corto circuito) y se calcula cuando el voltaje en el dispositivo PV es cero voltios.

$$J = J_{sc} \quad (2.3)$$

Es importante aclarar que para una celda ideal, la corriente de corto circuito es la corriente total producida en la celda solar mediante irradiación solar; es decir, cuando

la celda recibe la mayor excitación de fotones en su estructura interna, por lo que se tiene:

$$J_{sc} = J_{MAX} \quad (2.4)$$

### 2.14.2. Voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ )

El voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es el voltaje que se mide a través de la celda cuando no pasa corriente por esta; es decir, sin carga conectada en la salida.

$$V = V_{oc} \quad (2.5)$$

El voltaje en circuito abierto se define como el voltaje máximo en el cuadrante de potencia (J-V). Entonces se tiene que:

$$V_{oc} = V_{max} \quad (2.6)$$

### 2.14.3. Factor de forma o factor de llenado (fill factor, "FF")

Para encontrar el valor de FF es necesario otro punto de la curva, definido como punto de máxima potencia ( $P_{max}$ ), la potencia en los puntos  $J_{max}$  y  $V_{max}$  es cero watts, pero si se utiliza la ecuación  $P = IV$  entonces la potencia máxima que ocurre entre estos dos puntos será cuando la corriente y el voltaje tiene un valor de  $J_{max}$  y  $V_{max}$  respectivamente. Para determinar el factor de forma o factor de llenado se utiliza la ecuación 2.2.

### 2.14.4. Eficiencia ( $\eta$ )

La eficiencia es el parámetro más importante de una celda solar, ya que define su rendimiento, este valor está definido por la ecuación 2.1 o bien:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.7)$$

Donde el valor de  $P_{in}$  es la potencia de luz incidente sobre la celda.

Suponiendo que la iluminación es homogénea y con simetría esférica y teniendo en cuenta el área del dispositivo, es posible calcular la densidad de energía incidente sobre la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$P_{in} = \frac{P_{total}}{4\pi d^2} A \quad (2.8)$$

Donde  $A$  es el área del dispositivo y  $d$  es la distancia de la fuente luminosa a la muestra (Pozo, Romero, Arredondo, y Llorente, 2011).





# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Introducción

En este capítulo se detallan la metodología a seguir para diversas actividades realizadas a lo largo de esta tesis, como son: la metodología a seguir para lavado de sustratos los cuales se utilizaron posteriormente para el depósito de películas de diferentes compuestos orgánicos en diferentes disolventes, las muestras resultantes serán utilizadas para obtener con la ayuda de un espectrofotómetro las gráficas de transmitancia y absorbancia. También se explica el proceso a seguir para obtener la mezcla en solución del P3HT:PCBM, dicha mezcla será parte importante del dispositivo a fabricar.

### 3.2. Lavado de sustratos

Para utilizar los sustratos para el depósito de películas delgadas en solución, los sustratos deben estar perfectamente limpios, esto con la finalidad de remover impurezas y otras partículas que impidan la correcta medición de las propiedades de dichas películas, para esto se siguió la siguiente metodología:

- Con ayuda de una esponja, jabón y agua obtenida directamente del grifo se procedió a lavar los sustratos de vidrio.
- Posteriormente los sustratos se introdujeron en un vaso de precipitado el cual contenía agua desionizada (se introdujeron de tal forma que no hicieran contacto uno con otro).
- El vaso de precipitado se introdujo dentro de un dispositivo encargado de limpiar dichos sustratos mediante ultrasonidos (ver figura 3.1), el cual previamente se le depósito agua desionizada, teniendo un total de 2 ciclos, cada ciclo de 3 minutos.

- Al termino se extrajeron los sustratos del vaso de precipitado y se dio un enjuague con agua desionizada y se volvieron a introducir en el vaso de precipitado, para esto, el agua desionizada que contenía el vaso de precipitado fue cambiada.
- Se colocaron los sustratos dentro del ultrasonico y así dejarlos durante 2 ciclos.
- Por último los sustratos se retiraron del ultrasonico, se dio un baño de acetona y se procedió a dejarlos secar.

La tina ultrasónica utilizada es del modelo USC-100 marca Steren con una frecuencia de funcionamiento de 42 kHz, cuenta con un ciclo de la vado de 3 minutos y tiene una capacidad máxima de 500 ml.

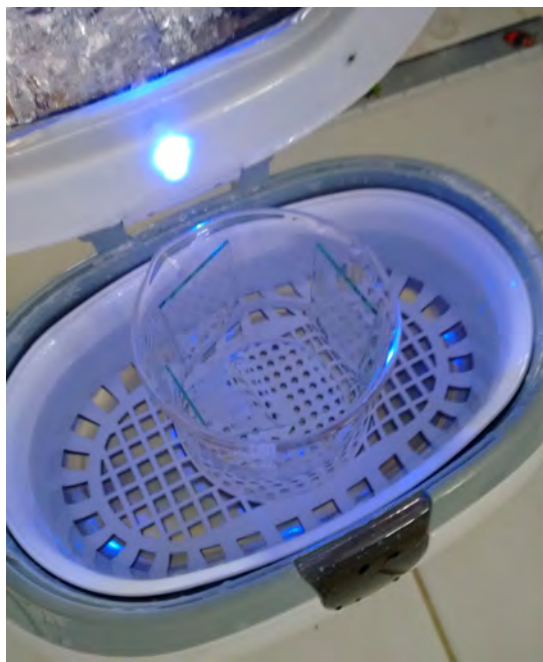


Figura 3.1: Sustratos lavados mediante ultrasonido.

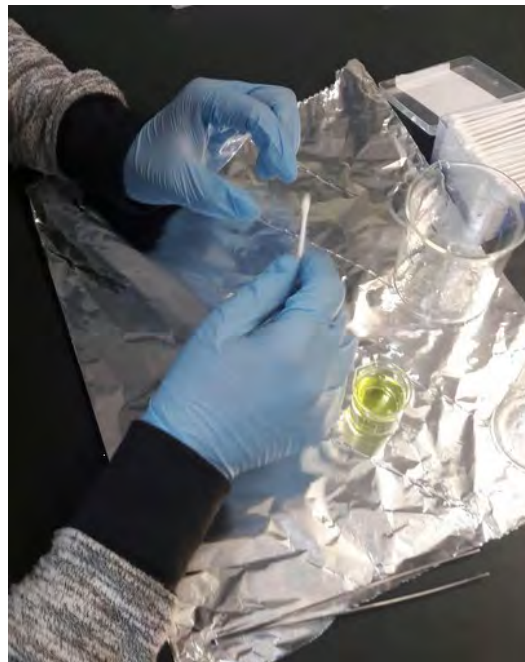


Figura 3.2: Limpieza del sustrato con un hisopo.

Para realizar la limpieza de los sustratos con recubrimiento de ITO (utilizados posteriormente para la fabricación de la celda solar orgánica) se hacen baños ultrasónicos con jabón, acetona y etanol, para esto se introduce el sustrato en un vaso de precipitado en el cual previamente fue depositado jabón con agua destilada para finalmente colocar el vaso en el ultrasonico y aplicar 5 ciclos. Una vez concluido el tiempo se retira el sustrato y se limpia con un hisopo (ver figur 3.2). Se repite el mismo proceso con acetona y etanol, cabe mencionar que el proceso de lavado solo se realizo una vez ya que los sustratos son nuevos.

### 3.3. Fabricación de la mezcla P3HT:PCBM

Para poder fabricar la mezcla P3HT:PCBM es necesario dividirla en tres partes; es decir, la fabricación de la solución de P3HT, la fabricación de la solución de PCBM y la fabricación de la mezcla P3HT:PCBM.

- Fabricación de la solución de P3HT: Se comienza por pesar el material que tendrá el papel del soluto; es decir, el P3HT. En este caso se pesaron 15 mg de P3HT que se disolverán en 4 ml de clorobenceno el cual será el solvente a utilizar. Primero con ayuda de una balanza electrónica la cual nos brinda cierta precisión en la medición, se pesó el soluto. Posteriormente se colocó el soluto (P3HT) dentro de un frasco y así poder verter con ayuda de una pipeta limpia 4ml de solvente (Clorobenceno). Finalmente se coloca dentro del frasco un agitador magnético y así poder mezclar la solución durante 24 horas a 70°C. debido a que el clorobenceno se evapora fácilmente, se utilizó una atmósfera inerte durante el proceso de agitación. Concluido este proceso se coloca el frasco en un lugar fresco y oscuro esto para evitar cualquier tipo de degradación ocasionada por la luz.
- Fabricación de la solución de PCBM: Para preparar la solución de PCBM se siguió prácticamente los mismos pasos que se siguieron para preparar la solución de P3HT, se pesan 15 mg de PCBM (soluto) en un frasco y así poder verter con ayuda de una pipeta 4 ml de clorobenceno (solvente). Finalmente se introduce dentro del frasco el agitador magnético para agitar la solución durante 24 horas y una temperatura de 70°C. concluido el proceso de agitación se coloca el frasco en un lugar fresco y obscuro.
- Fabricación de la mezcla P3HT:PCBM: Para preparar la mezcla de P3HT:PCBM se utilizó una proporción de 1:1; es decir, una razón de 1:1 en masa, esto debido a que con esta razón se han obtenido los mejores resultados en la literatura. Por lo tanto la mezcla quedaría con 2ml de solución de P3HT y 2ml de solución de PCBM. Esta mezcla se realizó en un frasco para posteriormente colocar dentro de este un agitador magnético, y así poder mezclar la solución durante 8 horas a temperatura ambiente. Al finalizar el proceso de agitación se coloca la mezcla en un lugar fresco y oscuro.

### 3.4. Depósito de P3HT:PCBM

Para realizar el depósito de P3HT:PCBM se basó en la arquitectura de la figura 3.3 con una concentración de 1:1 en peso del material. La muestra orgánica fue depositada sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de centrifugado. El espesor de la

Tabla 3.1: Características de las muestras de P3HT:PCBM.

Id muestra	P3HT (.-w %)	PCBM (.-w %)	Espesor	Solvente	Tratamiento térmico	Encapsulado
P3HT-4T	50	50	120*	clorobenceno	No	No
P3HT-5T	50	50	120*	clorobenceno	No	No
P3HT-4T2	50	50	200*	clorobenceno	No	No
P3HT-5T2	50	50	200*	clorobenceno	No	No

muestra es de aproximadamente 120 nm, posteriormente esta muestra se utilizo para poder obtener el espectro de absorción del P3HT:PCBM (ver sección 4.2).

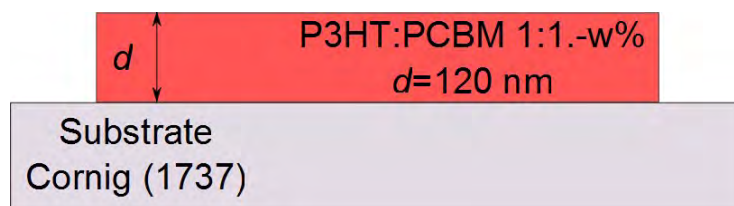


Figura 3.3: Arquitectura utilizada, donde la muestra es depositada sobre un sustrato de vidrio.

Las concentraciones y características de las muestras se presentan en la tabla 3.1

Las mediciones de transmitancia óptica se tomaron usando un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer modelo Lambda XLS. El rango estudiado para el primer par de muestras es de 400 a 900 nm y para el segundo par de muestras es de 300 a 900 nm.

Para poder realizar las mediciones, el equipo debe encenderse y esperar durante 15 minutos, esto con la finalidad de estabilizar correctamente la lampara que contiene. Posteriormente, el espectrofotómetro se configuro con los intervalos de longitudes de onda correspondientes, ademas de indicar el tipo de espectro a obtener; ya sea transmitancia o absorbancia.

### 3.5. Depósito de películas de compuestos orgánicos semiconductores

Los compuestos utilizados en esta sección son de tipo oligoimina conjugada (OIC) sintetizadas por diferentes métodos y con solventes diferentes. Los compuestos OIC2C fueron disueltos en cloroformo, metanol y THF, y el compuesto semiconductor OIC2MS fue disuelto en diclorometano. Estos compuestos fueron sintetizados anteriormente;

por lo tanto, solo se procedió a depositar dichos compuestos en los sustratos (Quezada, 2015).

Para el depósito de los compuestos orgánicos disueltos en diferentes solventes (Metanol, THF, Cloroformo y Diclorometano) sobre los sustratos de vidrio se utilizó un spin coating Laurell modelo WS-650MZ-23NPPB, este spin coating cuenta con una interfaz de control con la cual se puede programar las revoluciones y el tiempo de estas (ver figura 3.4 y 3.5).



Figura 3.4: Spin coating Laurell modelo WS-650MZ-23NPPB.



Figura 3.5: Interfaz de control del spin coating.

La finalidad del depósito de los compuestos sobre los sustratos es: poder observar las propiedades ópticas de la película, esto mediante la adquisición de las curvas de absorbancia y transmitancia en función de la longitud de onda; así mismo, determinar la longitud máxima de absorción y la banda en la que el material presenta actividad óptica.

Estos compuestos fueron depositados sobre los sustratos de vidrio previamente lavados utilizando el spin coating a 5000 revoluciones durante 1 minuto. Al finalizar el depósito los sustratos contenedores de las películas se colocaron sobre papel aluminio y se dejaron secar a temperatura ambiente. En total se obtuvieron un total de 8 muestras, 2 por cada compuesto. La finalidad de realizar dos muestras por cada solvente es que una muestra se utilizó para obtener las gráficas correspondientes sin ser sometidas a tratamientos térmicos, y la muestra restante se utilizó para obtener sus respectivas gráficas cada que la muestra fue sometida a un incremento de temperatura.

En la figura 3.6 se muestran las películas depositadas con un espesor aproximado

de 120 nm. En el inciso a se observa el compuesto OIC2C disuelto en cloroformo, en el b el compuesto OIC2MS disuelto en diclorometano, en el inciso c el compuesto OIC2C disuelto en metanol y en el inciso d el compuesto OIC2C con THF como solvente.

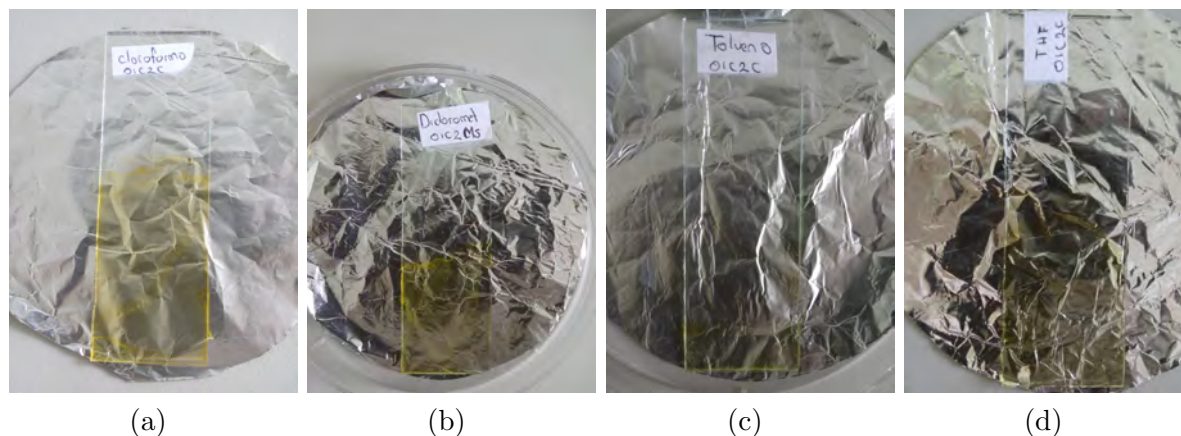


Figura 3.6: Películas fabricadas del compuesto OIC2C y OI2MS en sus respectivos solventes a) THF, b) tolueno, c) clorometano y d) diclorometano.

Una vez depositadas las películas se midió la absorbancia y transmitancia utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer modelo Lambda XLS. La primera muestra se utilizó para hacer la medición sin tratamiento térmico, y la segunda muestra se utilizó para obtener sus respectivas gráficas aplicando tratamientos térmicos a cada una de las películas delgadas. El tratamiento térmico se realizó utilizando una plancha de calentamiento con una temperatura inicial de 80 °C con incrementos de 10 °C hasta llegar a 150 °C.

### 3.6. Fabricación del dispositivo

La arquitectura utilizada para la fabricación del dispositivo fue la arquitectura en heterounión de volumen (BHJ), teniendo como capa activa la mezcla de P3HT con PCBM vista en la sección 3.3. Para esto, se utilizaron sustratos de vidrio con recubrimiento de ITO (electrodo cristalino (ánodo)). Para dar limpieza a estos sustratos solo bastó con aplicar 5 ciclos con agua destilada sumergido en la tina ultrasónica, 5 ciclos con acetona, 5 ciclos con etanol y por último proceder a secar el sustrato en una plancha de calentamiento.

El depósito de las películas delgadas se realizó utilizando el mismo spin coating de la sección 3.5, marca Laurell modelo WS-650MZ-23NPPB.

Previo a la fabricación de la celda solar se practicó el depósito de la capa que actúa como inyección/extracción de huecos, es decir, el PEDOT:PSS sobre sustratos



de vidrio, esto con el fin de conocer el comportamiento de esta solución a diferentes revoluciones y los tiempos de estas. Con esto se concluyó que serían 5000 revoluciones durante un minuto las que se debían utilizar para el depósito del PEDOT:PSS. El PEDOT:PSS utilizado es de la empresa Sigma-Aldrich.

Para realizar el depósito de la capa de PEDOT:PSS es muy importante determinar de que lado del sustrato se encuentra el recubrimiento de ITO, esto se puede realizar haciendo una medición de conductividad con un multímetro; es decir, en el lado del sustrato donde exista conductividad es donde se encuentra la capa de ITO y es ahí donde se procederá a realizar el depósito de las diferentes capas que conforman el dispositivo.

Para la fabricación de la celda solar orgánica, se colocó el sustrato con recubrimiento de ITO (previamente lavado) en el disco del spin coating, una vez que el sustrato quedó sujeto al spin, con ayuda de una micropipeta se colocaron  $80 \mu\text{l}$  de PEDOT:PSS e inmediatamente se ingresaron los valores de velocidad y tiempo; 5000 RPM y 60 segundos respectivamente (figura 3.7), una vez concluidos los 60 segundos del giro para la capa de PEDOT:PSS a continuación se retira el sustrato y se somete a un proceso de secado a  $120^\circ\text{C}$  durante 10 minutos en la mufia (figura 3.8).



Figura 3.7: Depósito de PEDOT:PSS utilizando el spin coating.



Figura 3.8: Proceso de secado utilizando una mufia.

Posteriormente, una vez que la capa de PEDOT:PSS está seca, se colocó nuevamente el sustrato en el spin coating y con la ayuda de una micropipeta se depositaron  $40 \mu\text{l}$  de la solución de P3HT:PCBM, a continuación, se configuran los mismos parámetros de velocidad y tiempo anteriores; al finalizar se coloca la película en la mufia a  $120^\circ\text{C}$  durante 10 minutos.

Concluido este proceso solo falta el depósito del electrodo metálico (cátodo) para



que la fabricación de la celda solar este concluida. El material utilizado como electrodo metálico fue titanio, depositado por el método de sublimación. Los electrodos metálicos fueron depositados utilizando una evaporadora de metales en las instalaciones del Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica (INAOE).

Por otra parte y utilizando el procedimiento anterior, en un sustrato nuevo con recubrimiento de ITO, se depositó la capa de PEDOT:PSS y la capa activa y así proceder a depositar el electrodo metálico (cátodo), en este caso será wood´s metal. Para esto se colocó en una parrilla de calentamiento cubierta de papel aluminio el wood´s metal a una temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$  con la finalidad de fundirlo y tener el material en líquido. Posteriormente se coloca la celda sobre la parrilla y se deposita la aleación fundida en el centro de la celda, se dispersa la aleación fundida en la superficie de la celda con el fin de cubrir todos los puntos de medición (celdas) que en el proceso de enmascarado se delimitaron (para el proceso de enmascarado se utilizó cinta invisible y papel encerado). En seguida se retiran las tiras de cintas utilizadas para delimitar el área de contacto del electrodo y así obtener el dispositivo concluido.

En la figura 3.9 se puede observar el dispositivo final con una arquitectura BHJ, teniendo como electrodo cristalino ITO, como capa de inyección/extracción de huecos el PEDOT:PSS, como capa activa la solución formada por el P3HT:PCMB y como electrodo metálico titanio. En la figura 3.10 se aprecia el dispositivo fabricado con la misma arquitectura (BHJ) pero con diferente electrodo metálico, en este caso se utilizó wood´s metal.

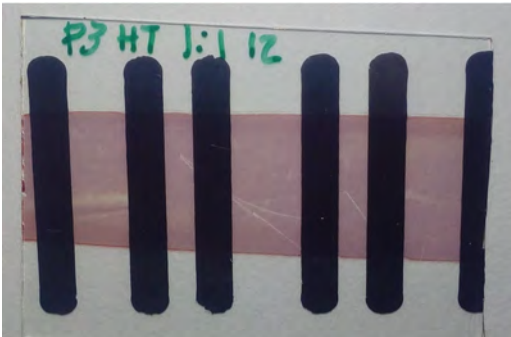


Figura 3.9: Dispositivo final con titanio como electrodo metálico.

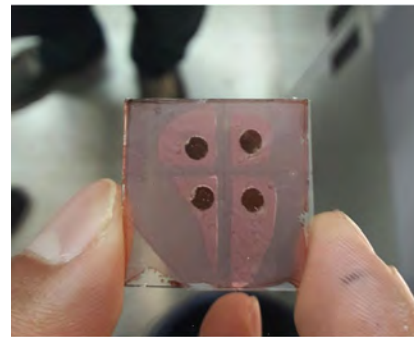


Figura 3.10: Dispositivo final con wood´s metal como electrodo metálico.

Con el dispositivo concluido se procedió a realizar la caracterización eléctrica (ver sección 4.6), esto con el fin de saber los valores de corriente y tomarlos como referencia para trabajos futuros realizados en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1. Introducción

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos a partir de lo realizado en el capítulo 3, dentro de los cuales figuran la obtención de los espectro de absorción y transmisión de semiconductores orgánicos en solución teniendo diferente disolventes como el diclorometano, cloroformo, etc., también se obtendrán las gráficas correspondientes a dichas muestras pero cuando estas son sometidas a tratamiento térmico, esto con el fin de observar pequeñas modificaciones en las propiedades de la muestra cuando esta es sometida a tratamiento térmico. También se realizará una comparación del espectro de absorción del P3HT:PCBM reportado en la literatura, respecto al espectro de absorción que se obtuvo a partir de la muestra generada en este trabajo.

### 4.2. Caracterización óptica del compuesto P3HT

Los resultados de las mediciones de transmisión de las muestras de la sección 3.4 se muestran en la figura 4.1. En esta figura se muestran las curvas de transmitancia de las muestras P3HT-4T y P3HT-5T. Cabe destacar que el rango de medición es de 400 a 900 nm.

El depósito del P3HT fue mediante centrifugado teniendo las mismas revoluciones para ambas muestras y siguiendo el mismo proceso de fabricación, sin embargo, los espectros de transmitancia resultaron diferentes. Esta diferencia está representada por la región  $\beta$  y la región  $\gamma$ . Estas regiones se encuentran localizadas en la misma longitud de onda, es decir, en  $\lambda = 490 \text{ nm}$ . posteriormente a este valor de longitud de onda las transmitancias tienen casi el mismo comportamiento y la región de saturación se produce después de  $\lambda = 650 \text{ nm}$ .

En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran los coeficientes de absorción de las muestras de P3HT-4T y P3HT-5T respectivamente, el rango de medición es de 400 a 900 nm. Con

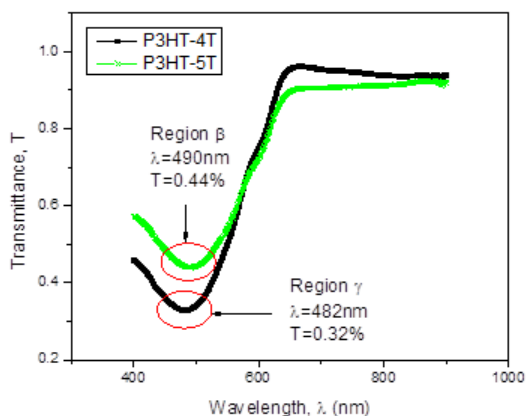


Figura 4.1: Transmitancia en función de longitud de onda de las muestras P3HT-4T y P3HT-5T.

el fin de hacer la comparación de este resultado con los de la literatura es necesario expresar el coeficiente de absorción en escala lineal como una función de la longitud de onda.

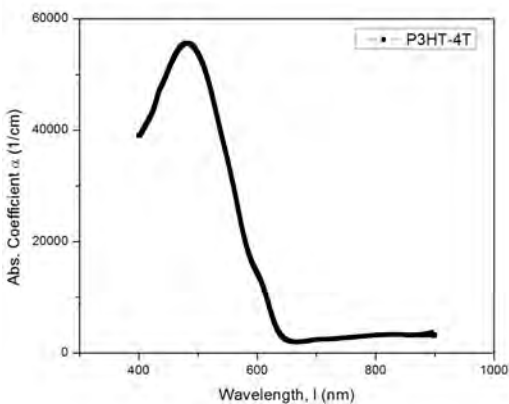


Figura 4.2: Coeficiente de absorción de la muestra P3HT-4T en función de la longitud de onda de 400 a 900nm.

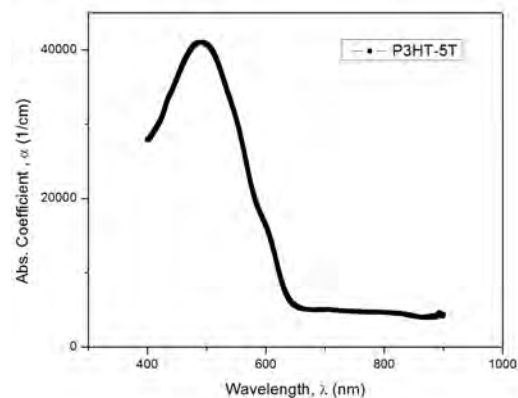


Figura 4.3: Coeficiente de absorción de la muestra P3HT-5T en función de la longitud de onda de 400 a 900nm.

En la figura 4.4 se muestran las curvas de transmitancia de las muestras P3HT-4T2 y P3HT-5T2. Estas muestras fueron realizadas siguiendo el mismo proceso para cada una de ellas respectivamente, lo cual implica que el material a depositar sobre el sustrato fue tomado de la misma fuente para ambas muestras, el rango de medición óptica fue de 190 a 900 nm.

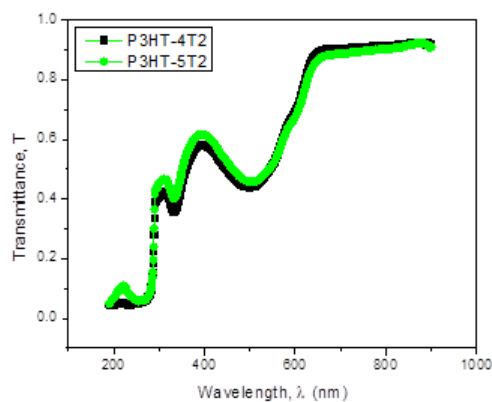


Figura 4.4: Transmitancia en función de la longitud de onda de las muestras P3HT-4T2 y P3HT-5T2.

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los coeficientes de absorción de las muestras de P3HT-4T y P3HT-5T, el rango de medición es de 190 a 900 nm.

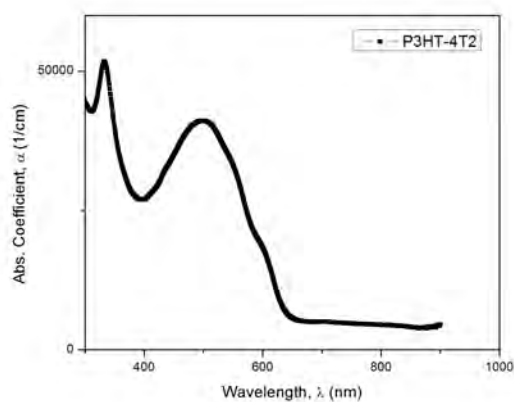


Figura 4.5: Coeficiente de absorción de la muestra P3HT-4T2 en función de la longitud de onda de 190 a 900nm.

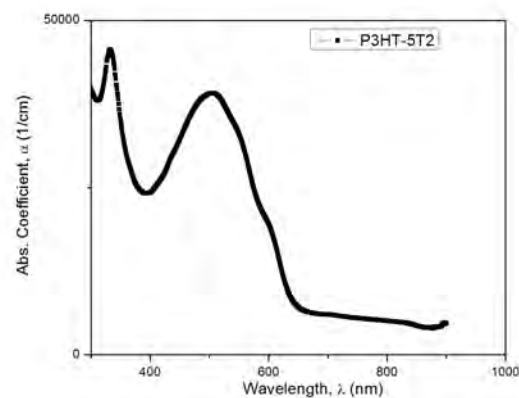


Figura 4.6: Coeficiente de absorción de la muestra P3HT-5T2 en función de la longitud de onda de 190 a 900nm.

Se puede observar que los coeficientes de absorción de las figuras 4.5 y 4.6 es similar ya que tanto en las muestras de P3HT-4T y P3HT-5T el primer máximo se  $\lambda = 340\text{nm}$  con un valor de transmitancia de  $4.5 \times 10^4$ .

### 4.3. Análisis de resultados experimentales con respecto a los reportados en la literatura

Con la finalidad de realizar una comparación de resultados, en la figura 4.7 se muestra las mediciones de transmitancia encontradas en la literatura y las mediciones realizadas en este trabajo.

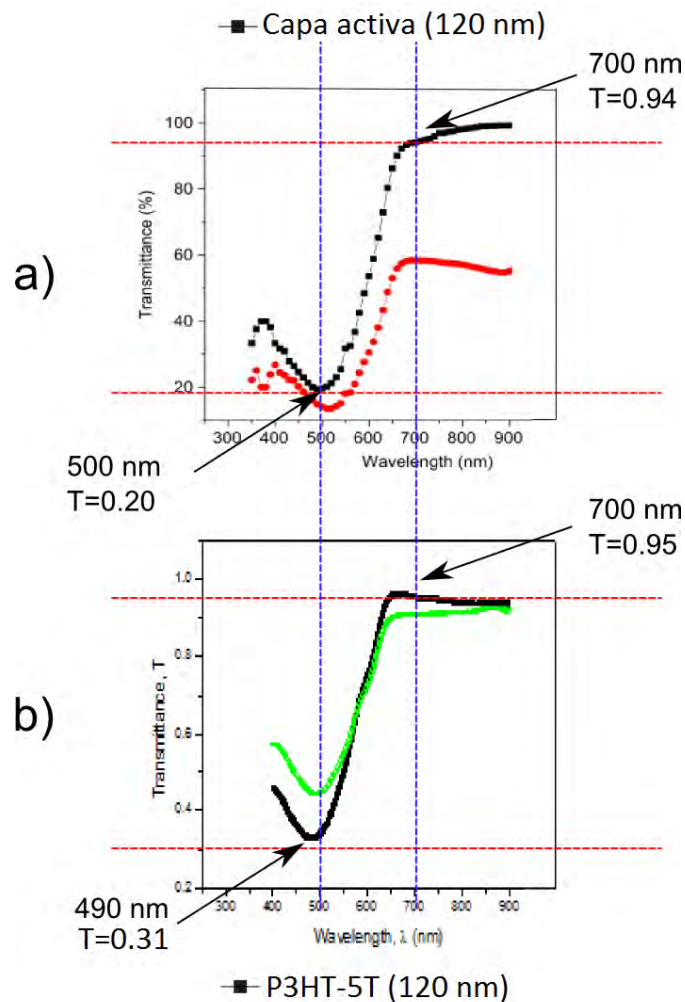


Figura 4.7: Comparación del valor de transmitancia entre las muestras de P3HT:PCMB de la literatura (a) y las muestras de P3HT:PCBM realizadas en este trabajo (b).

En la curva de transmitancia encontrada en la literatura (figura 4.7(a)) se puede observar una región de saturación para una longitud de onda de  $\lambda = 700 \text{ nm}$ , el mismo comportamiento se puede observar en la curva que se obtuvo en este trabajo (figura

4.7(b)). El valor de transmitancia a esta longitud de onda es de aproximadamente  $T = 0.95$  en ambos casos. Otra observación importante es que en ambos casos el valor mínimo de transmitancia ocurre a  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , pero en la muestra encontrada en la literatura tiene un valor de  $T = 0.2$  y en la muestra de este trabajo es de  $T = 0.31$ . La diferencia en los valores de transmitancia indican principalmente que las soluciones para ambos casos fueron realizadas a concentraciones diferentes, ya que a mayor concentración menor será el valor de luz que pase sobre la muestra, sin contar que es de esperarse que dichos valores de transmitancia sean distintos debido a que son medidos con instrumentos diferentes y bajo diferentes condiciones.

En la figura 4.8 se muestran los resultados del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda reportados en la literatura y los resultados obtenidos en este trabajo.

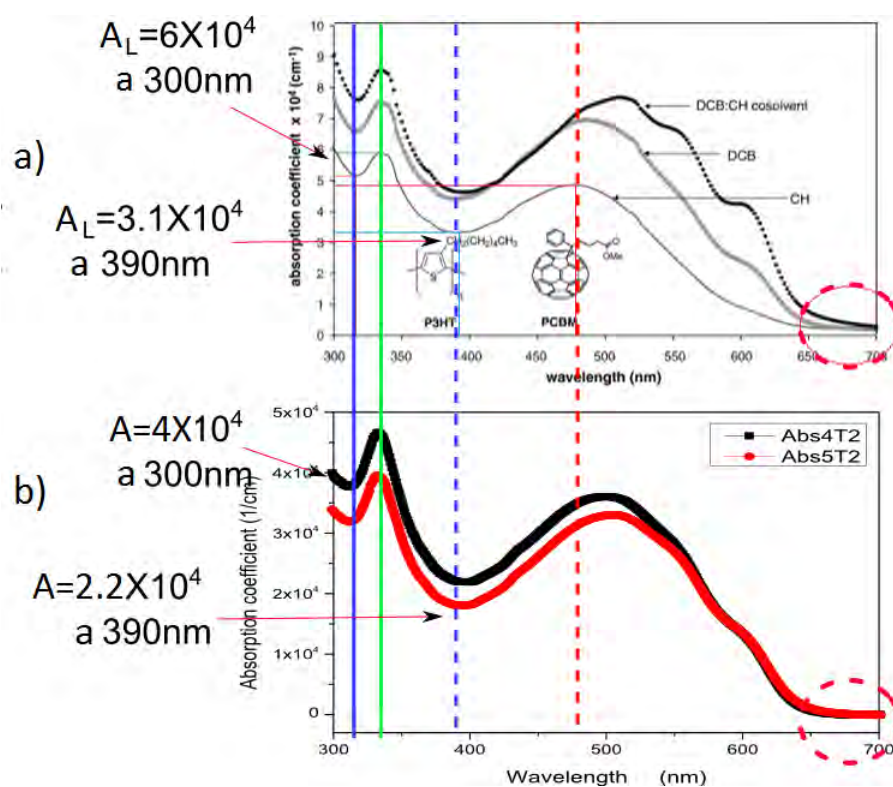


Figura 4.8: Comparación de las mediciones de Absorbancia entre las muestras de P3HT:PCMB de la literatura (a) y las muestras de P3HT:PCBM realizadas en este trabajo (b).

En la figura 4.8 se puede observar que el valor de absorción a  $\lambda = 300 \text{ nm}$  es  $A_L = 6 \times 10^4$  para los resultados encontrados en la literatura y  $A = 4 \times 10^4$  para los resultados obtenidos en este trabajo. El primer máximo se produce alrededor de

$\lambda = 340 \text{ nm}$  con un valor de absorbancia de  $A_L = 5.9 \times 10^4$  y  $A = 4.7 \times 10^4$ . El primer mínimo ocurre para una longitud de onda de  $\lambda = 390 \text{ nm}$  con un coeficiente de absorción de  $A_L = 3.1 \times 10^4$  y  $A = 2.2 \times 10^4$ . Ambas curvas tienen casi el mismo comportamiento hasta  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , la posición de los valores máximo y mínimo corresponde con una buena aproximación hasta valores menores a  $450 \text{ nm}$ . Después de este valor, la curva encontrada en la literatura tiene un segundo valor máximo de absorbancia y en nuestra gráfica se puede apreciar que este valor máximo ocurre a una longitud de onda de  $\lambda = 500 \text{ nm}$  con un valor de absorbancia de  $A = 3.6 \times 10^4$ . En este caso, los valores de absorbancia de la literatura son similares pero no iguales a los valores de absorbancia obtenidos en este trabajo, lo que indica que las concentraciones a las que fueron fabricados los compuestos son diferentes; por otra parte, es de esperarse resultados distintos ya que fueron fabricados bajo condiciones diferentes.

#### 4.4. Propiedades ópticas de compuestos (OIC2C y OIC2MS) con diferentes solventes

Utilizando las muestras resultantes que se describen en la sección 3.5 y con la ayuda de un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer modelo Lambda XLS se obtuvieron las gráficas de absorción y transmisión de cada uno de los compuestos disueltos en sus respectivos solventes, pero cuando las muestras no han sido sometidas a tratamiento térmico. El motivo de realizar estas mediciones y comparar los resultados se debe a que cada solvente tiene una asociación molecular distinta, lo que significa que tienen propiedades diferentes; por lo tanto, a partir de estas propiedades se puede determinar que solvente es el adecuado para aplicaciones en celdas solares.

Por un lado tenemos la transmitancia de dichas muestras, estos valores nos indican que valor de luz pasa por la muestra, y por otro lado tenemos la absorbancia, la cual nos indica que porcentaje de luz es aprovechado por el compuesto para que internamente exista un desplazamiento de electrones, produciendo así una corriente eléctrica.

En la figura 4.9 se pueden observar los porcentajes de transmitancia que tiene el compuesto semiconductor OIC2MS con diclorometano como solvente, y el compuesto OIC2C utilizando como solventes cloroformo, metanol y THF.

La gráfica en color negro muestra el porcentaje de transmitancia que tiene el compuesto semiconductor orgánico OIC2MS teniendo como disolvente diclorometano. En esta gráfica se puede apreciar el porcentaje de transmitancia en la que presenta un mínimo, en una longitud de onda de  $462 \lambda$ , teniendo como porcentaje de transmitancia 86.230. Tiene un máximo en una longitud de onda de  $548 \lambda$ , teniendo como porcentaje de transmitancia 97.05. El porcentaje de transmitancia se empieza a volver constante en una longitud de onda de  $597 \lambda$ .

En la gráfica de color rojo se puede observar el porcentaje de transmitancia del semiconductor orgánico OIC2C teniendo como solvente cloroformo, el porcentaje de transmitancia mínimo es de 73.61 en una longitud de onda de 465  $\lambda$ . Presenta un porcentaje máximo de transmitancia de 87.06 en una longitud de onda de 363  $\lambda$ . El porcentaje de transmitancia se empieza a volver constante en una longitud de onda de 610  $\lambda$ .

La gráfica en azul muestra el porcentaje de transmitancia que tiene el compuesto semiconductor orgánico OIC2C teniendo como disolvente metanol. En esta gráfica no es posible observar claramente un valor máximo y mínimo.

La gráfica en verde muestra el comportamiento que tiene el compuesto semiconductor orgánico OIC2C teniendo como disolvente THF, esto cuando la muestra no ha sido sometida a un tratamiento térmico. En esta gráfica se puede apreciar el porcentaje de transmitancia en la que presenta un mínimo, en una longitud de onda de 462  $\lambda$ , teniendo como porcentaje de transmitancia 94.3112. Tiene un máximo en una longitud de onda de 347  $\lambda$ , teniendo como porcentaje de transmitancia 99.2417. El porcentaje de transmitancia se empieza a volver constante en una longitud de onda de 530  $\lambda$ .

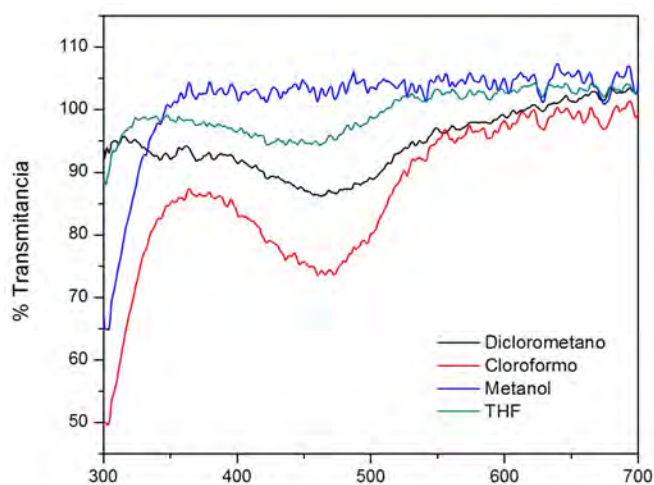


Figura 4.9: Porcentajes de transmitancia de compuestos semiconductores orgánicos con diferentes solventes.

En la figura 4.10 se muestran los porcentajes de absorbancia que tiene el compuesto OIC2MS cuando se utilizan diclorometano como solvente y el compuesto OIC2C teniendo como solvente cloroformo, metanol y THF.

En la figura 4.10 se muestra el porcentaje de absorbancia del compuesto semiconductor orgánico en solución OIC2MS teniendo como solvente el diclorometano (negro), esto cuando la muestra no ha sido sometida a un tratamiento térmico. En



esta gráfica se puede apreciar que presenta un mínimo al principio en una longitud de onda de  $316 \lambda$ , teniendo como absorbancia solo 0.0189. Tiene un máximo en una longitud de onda de  $462 \lambda$ , teniendo como absorbancia 0.064. La absorbancia se empieza a volver constante en una longitud de onda de  $650 \lambda$ .

La gráfica en rojo muestra el porcentaje de absorbancia del compuesto semiconductor en solución OIC2C teniendo tolueno como solvente, en esta gráfica se puede apreciar que presenta un mínimo al principio en una longitud de onda de  $348 \lambda$ , teniendo como absorbancia 0.141. Tiene un máximo en una longitud de onda de  $358 \lambda$ , teniendo como absorbancia 0.148. La absorbancia se empieza a volver constante en una longitud de onda de  $550 \lambda$ .

La gráfica en azul muestra el porcentaje de absorbancia que tiene el compuesto semiconductor orgánico OIC2C teniendo como disolvente THF, en donde se puede observar que presenta un mínimo al principio en una longitud de onda de  $347 \lambda$ , teniendo como absorbancia 0.0033. Tiene un máximo en una longitud de onda de  $422 \lambda$ , teniendo como absorbancia 0.0247. La absorbancia se empieza a volver constante en una longitud de onda de  $530 \lambda$ .

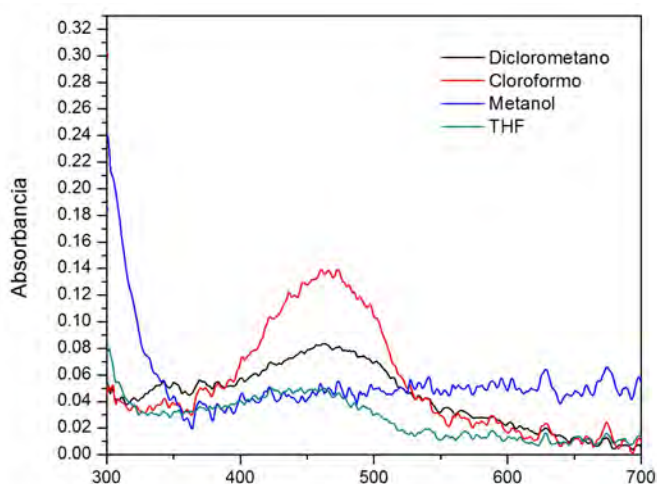


Figura 4.10: Porcentajes de absorbancia de compuestos semiconductores orgánicos con diferentes solventes.

En las gráficas anteriores se puede observar que para cada una de las soluciones utilizadas con los compuestos OIC2C y OIC2MS existen picos máximos en la longitud de onda cercana a los 450 nanómetros, esto nos sugiere que ambos compuestos están absorbiendo luz de manera considerable y por consiguiente los hace fuertes candidatos para implementarlos en celdas solares.

## 4.5. Tratamiento térmico de compuestos semiconductores orgánicos (OIC2C y OIC2MS) con diferentes solventes en película delgada

### 4.5.1. Absorbancia

La finalidad de someter a tratamientos térmicos las películas depositadas sobre los sustratos es para obtener el espectro de absorción óptica y poder observar si la temperatura inducía cambios significativos en la estructura molecular del material. Otro motivo de someter a tratamientos térmicos fue para comprobar lo que se ha reportado en la literatura; es decir, que las propiedades ópticas o eléctricas de los compuestos pueden mejorar al realizar el tratamiento térmico a cierta temperatura; por otra parte, si se busca seguir mejorando estos parámetros y se sigue aplicando más temperatura puede tener el efecto contrario; es decir, que las propiedades ópticas y eléctricas se vean disminuidas conforme la temperatura es incrementada. Para los tratamientos térmicos se utilizó una plancha de calentamiento teniendo incrementos graduales de temperatura, que van desde los 80 °C a 150 °C.

En la figura 4.11 se muestran los espectros de absorbancia para los compuestos OIC2C y OIC2MS en diferentes disolventes.

En la figura 4.11-a se observa la curva de absorbancia cuando se ha utilizado cloroformo como solvente. Lo relevante de esta gráfica es que en el rango estudiado de temperaturas, la longitud de absorción principal corresponde a la transición HOMO→LUMO ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) no cambia, este valor fue de aproximadamente 466 nm. El único valor que cambia es el porcentaje de absorción, esto se puede atribuir a que el solvente se sigue evaporando y la concentración cambia. Sin embargo, se observa que el porcentaje de absorción máxima ocurre a los 150 °C.

En la gráfica 4.11-b donde se utiliza diclorometano como solvente se puede observar que la longitud de absorción máxima no se desplaza a longitudes de ondas cortas o largas, este valor permanece constante ubicado en 471 nm. En esta gráfica el valor máximo de absorción se alcanza cuando se aplica un tratamiento térmico de 100 °C. Para esta gráfica en específico se observó que al aplicarle un tratamiento térmico superior a los 100 °C sus propiedades se veían disminuidas, con esto se llegó a la conclusión de que la temperatura óptima para el tratamiento térmico es de 100 °C.

Para la figura 4.11-c donde se utilizó metanol como solvente no es posible observar claramente un valor máximo; sin embargo, si es posible observar los efectos del tratamiento térmico. El porcentaje máximo se observa para la temperatura de 100 °C. Este es un ejemplo claro de la importancia de realizar estudios con diferentes tipos de solventes, puesto que la conformación final del compuesto será diferente y por lo tanto sus propiedades ópticas, ya que en este caso no se puede determinar una absorción

máxima.

Finalmente, en la figura 4.11-d se pueden observar las gráficas para la película creada con el solvente THF cuando ésta fue sometida a tratamientos térmicos. En esta gráfica se puede observar un cambio notable en el porcentaje máximo de absorción correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  a raíz del tratamiento térmico aplicado en la muestra. Las propiedades mejoran al calentar a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . y para los siguientes incrementos de temperatura se puede observar un decremento en el valor de absorción sin llegar a sufrir cambios significativos.

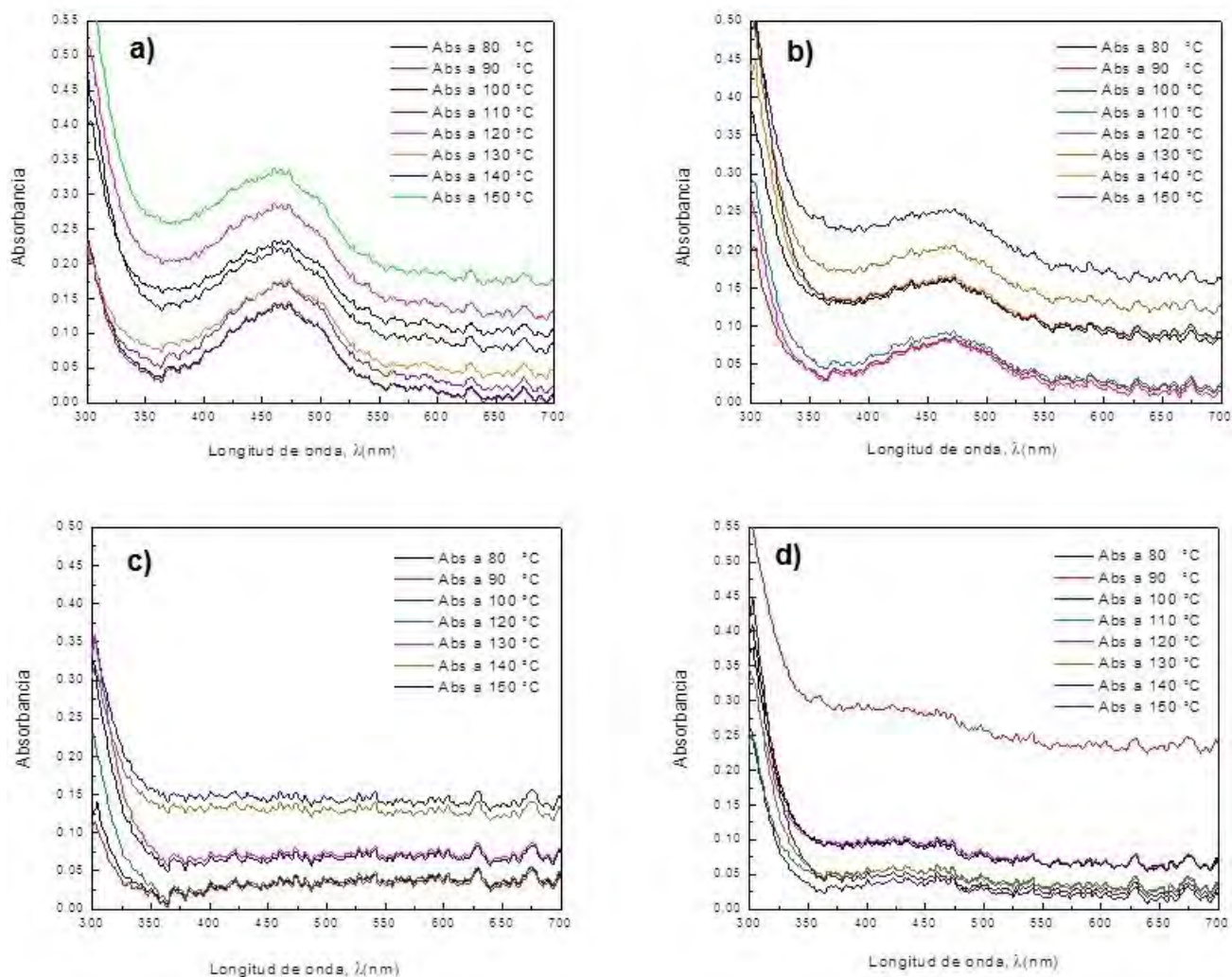


Figura 4.11: Absorbancia del compuesto OIC con diferentes solventes aplicando tratamiento térmico: a) cloroformo, b) diclorometano, c) metanol y d) THF.

### 4.5.2. Transmitancia

En la figura 4.12 se muestran los espectros de absorbanza para los compuestos OIC2C y OIC2MS en diferentes disolventes.

En la figura 4.12-b se muestra la transmitancia del compuesto semiconductor orgánico OIC2MS teniendo como solvente diclorometano, en esta figura se puede observar que cuando la muestra es sometida a 100° C. presenta un valor pico de 71.502 en una longitud de onda de 385  $\lambda$  siendo este el más bajo que se registró y cuando fue sometida a 80° C. presenta un valor pico de 89.10 en una longitud de onda de 385  $\lambda$  siendo este valor el mayor que se registró.

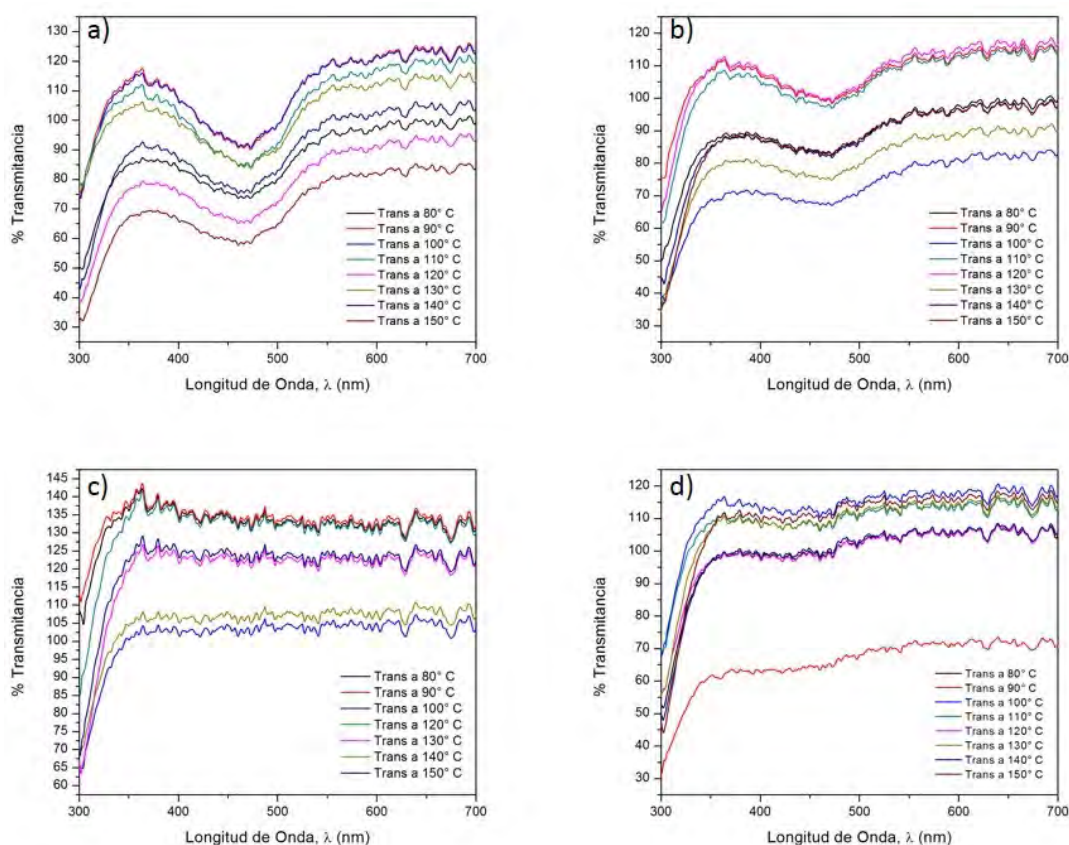


Figura 4.12: Transmitancia del compuesto OIC con diferentes solventes cuando se aplicó un tratamiento térmico: a) cloroformo, b) diclorometano, c) metanol y d) THF.

En base a las gráficas anteriores se pudo observar que en el rango de temperatura estudiado, las películas no presentan cambios significativos al realizar los tratamientos térmicos, reportando de esta manera la alta estabilidad térmica de los materiales. Los resultados sugieren que las películas obtenidas utilizando cloroformo y diclorometano son las que muestran mayor estabilidad térmica llegando a soportar temperaturas

de 150 °C, sin mostrar cambios en el espectro absorción, lo que indica que es posible realizar tratamientos térmicos como los que se requieren para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

## 4.6. Caracterización eléctrica

Para realizar la caracterización eléctrica de la celda se utilizó un electrómetro de la marca Keithley A Tektronix Company modelo 6517B (ver figura 4.13).

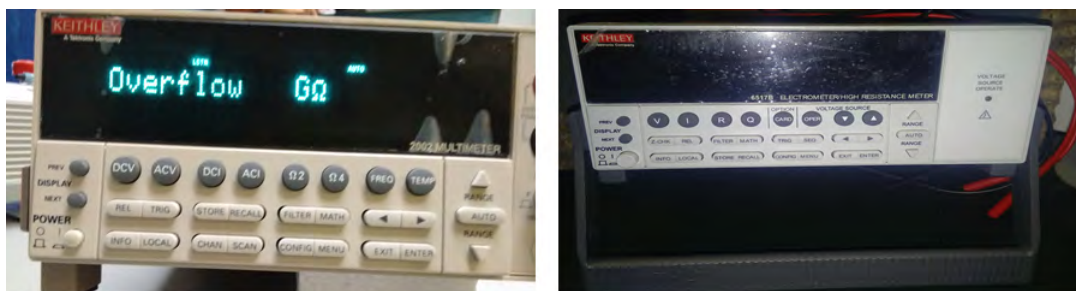


Figura 4.13: Electrómetro Keithley modelo 6517B utilizado para realizar las mediciones correspondientes.

Para empezar con las mediciones correspondientes, es importante remover una pequeña sección de la capa activa con ayuda de un hisopo humedecido con cloroformo, posteriormente se retira la capa de PEDOT:PSS con un hisopo y agua destilada. Todo esto con el fin de tener una sección donde se encuentre solamente la capa de ITO, la cual funciona como ánodo y es necesaria para hacer dichas mediciones.

Para realizar la medición eléctrica la celda se expuso a la radiación luminosa del sol directamente. Se estima que la radiación del sol tiene un valor de 120 mW/cm<sup>2</sup> a las 12:00 PM en el centro del país. Una vez expuesta la celda solar al sol, se midió la corriente directa utilizando un multímetro tal y como se observa en la figura 4.14. Éstas mediciones se realizaron utilizando dos equipos de medición, un electrómetro y un multímetro. Por cuestiones prácticas solo se muestran las imágenes del multímetro ya que es un equipo de fácil manipulación y se puede sacar a la intemperie.



Figura 4.14: Medición de corriente en el dispositivo donde se utilizó wood´s metal.

Después de realizar esta medición y como el dispositivo está formado por 4 células (celda donde se utilizó Wood´s Metal como electrodo) se reporta que la celda solar presenta un valor máximo de corriente de  $49.1 \mu\text{A}$ . Se monitoreó el tiempo de vida de la celda durante 3 meses y se reporta una estabilidad; es decir, que el valor de corriente permanece constante.





# Conclusiones

En este trabajo se realizó la fabricación, caracterización óptica y eléctrica de celdas solares orgánicas utilizando los compuestos P3HT y PCBM, estableciendo de esta manera la metodología de referencia para la fabricación de estos dispositivos. También se estudiaron semiconductores orgánicos fabricados en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. De lo anterior se derivan las siguientes conclusiones:

1. Se establecieron las condiciones de preparación de soluciones de los semiconductores P3HT y PCBM utilizando el solvente clorobenceno en relación 1:1 en peso, con una temperatura durante el proceso de agitación de 70°C durante 24 horas.
2. Se desarrolló la metodología para el depósito de películas delgadas utilizando un spin coating a 5000 rpm, dando como resultado películas delgadas de 120 nm aproximadamente.
3. Se estudiaron las propiedades ópticas de los dos compuestos P3HT y PCBM, y se observó un espectro de absorción igual al reportado en la literatura.
4. Con la finalidad de fabricar celdas solares de bajo costo se utilizó el electrodo llamado metal de Wood y se realizaron las pruebas eléctricas.
5. Debido a que el depósito del metal de Wood como electrodo implica un tratamiento térmico en los materiales, se estudiaron las propiedades ópticas en función de la temperatura para los compuestos denominados OIC2C y OIC2MS sintetizados en la UAEH, dando como resultado una respuesta a la estabilidad térmica buena, ya que en el rango de temperatura estudiado no se observaron cambios significativos en el espectro de absorción.
6. Se realizó la fabricación y caracterización de la celda solar y fue probada directamente con la luz del sol. Se observó que el dispositivo tiene actividad fotoeléctrica al medir una corriente de 49.1  $\mu A$ .





# Referencias

- Akamatsu, H., Inokuchi, H., y Matsunaga, Y. (1954).  
*Nature*, 168 - 173.
- Albella, J. M., Martínez-Duart, J. M., y Agulló-Rueda, F. (2005). *Fundamentos de microelectrónica, nanoelectrónica y fotónica*. Ed. Pearson.
- Barbosa, O. G., Maldonado, J. L., Ramos, G. O., Rodríguez, M., Pérez, E., Meneses, M. A., . . . López, P. L. (2012). Celdas solares orgánicas como fuente de energía. *Acta universitaria, Universidad de Guanajuato*, 36 - 48.
- Benanti, T. L., y Venkataraman, D. (2006, January). Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology. *Photosynthesis Research*, 87, 73-81.
- Berggren, M., Gustafsson, G., Inganäs, O., Andersson, M. R., Wennerström, O., y Hjertberg, T. (1994). Thermal control of near-infrared and visible electroluminescence in alkyl-phenyl substituted polythiophenes. *Appl. Phys. Lett.*, 65, 1489.
- Boylestad, R. I., y Nashelsky, L. (2003). *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*. México: PEARSON, Prentice Hall.
- Coughlin, R., y Driscoll, F. (1999). *Amplificadores operacionales circuitos integrados lineales*. México: Prentice Hall.
- Duffie, J. A., y Beckman, W. A. (1980). *Solar engineering of thermal processes*. U.S.A.: John Wiley and Sons.
- Farina, A. (2010). *Cables y conductores eléctricos*. Buenos Aires, Argentina: Editorial Alsina.
- Fernández, M. (2010). *Energía solar: electricidad fotovoltaica*. Madrid, España: Liberfactory.
- Ferraris, J., Cowan, D. O., Waatka, V. V., y Perlstein, J. H. (1972).  
*J. AmChem. Soc.*(94), 3372.
- García, M. G. (2012). *Semiconductores orgánicos conjugados basados en tiofeno. un estudio teórico* (Tesis Doctoral no publicada). Facultad de ciencias experimentales departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Jaén.
- Greig, B. A., y Hanna, M. C. (2014). Comparing organic to inorganic photovoltaic cell: Theory, experiment and simulation. *J. Appl. Phys.*, 3605 - 3614.

- Gunes, S., Neugebauer, H., y Sariciftci, N. S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews*, 107(4), 1324-1338.
- Hermosa, A. D. (2012). *Electrónica aplicada. cf instalaciones de telecomunicaciones*. Barcelona, España: Marcombo, S.A.
- Kim, J. Y., Lee, K., Coates, N. E., Moses, D., Nguyen, T. Q., Dante, M., y Heeger, A. J. (2007). Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science*, 222 - 225.
- Kim, Y., Choulis, A. S., Nelson, J., Bradley, D. D. C., Cook, S., y Durrant, J. R. (2005). Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly (3-hexylthiophene) and soluble fullerene. *Appl. Phys. Lett.*
- Lee, S. H., Kim, J. H., Shim, T. H., y Park, J. G. (2009). Effect of interface thickness on power conversion efficiency of polymer photovoltaic cells. *Electron. Mater. Lett.*, 47 - 50.
- Lewis, J. E., Lafalce, E., Toglia, P., y Jiang, X. (2011). Over 30 % transparency large area inverted organic solar array by spray. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 2816 - 2822.
- Li, G., Sharotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., y Yang, Y. (2005). High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by selforganization of polymer blends. *Nat. Mater.*(4), 864 - 868.
- Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K., y Heeger, A. (2005). Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, 1617 - 1622.
- MacCoy, H. N., y Moore, W. C. (1911). *J. Am. Chem. Soc.*(33), 273.
- Martin, N. (2005). *Compuestos orgánicos para nuevas tecnologías. en química y sociedad: un binomio positivo*. Madrid, España: Ministerio de educación y ciencia.
- Miller, J. S. (2000). *Chem. Phys. Chem.*(1), 229.
- Nobelprize. (2000). *The novel prize in chemistry 2000*. Descargado de [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/) (Accedido el 14-01-2015)
- Pope, M., Kallaman, H., y Magnate, P. (1963). *J. Chem. Phys.*(38), 2043.
- Portis, A., y Young, H. (1974). *Berkeley physics laboratory, electrónica de semiconductores*. Barcelona, España: Editorial Reverte S.A.
- Pozo, G. D., Romero, B., Arredondo, B., y Llorente, A. G. (2011). Células solares orgánicas basadas en p3ht/pcbm. *Opt. Pura Apl.*, 79 - 86.
- Quezada, M. A. (2015). *Síntesis y caracterización de semiconductores orgánicos de tipo oligoiminas conjugadas y desarrollo de la metodología para el depósito de películas delgadas por la técnica de centrifugado (tesis de licenciatura)*. Univer-

- sidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Roldan, J. V., y Toledano, J. C. (2011). *Estudios de viabilidad de instalaciones solares. determinación del potencial solar*. España: Paraninfo, S. A.
- Rostalski, J., y Meissner, D. (2000).  
*D. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 61, 87.
- Ryu, M. S., Cha, H. J., y Jang, J. (2009). Effects of thermal annealing of polymer: Fullerene photovoltaic solar cells for high efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 206 - 209.
- Senner, A. (1994). *Principios de electrotecnia*. España: Editorial Reverté S. A.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., y Heeger, A. J. (1977).  
*Chem. Soc. Chem. Comm.*(16), 578.
- Sun, S. S., y Sariciftci, N. S. (2005). *Organic photovoltaics, mechanisms, materials, and devices*. USA: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Tang, C. W., y VanSlyke, S. A. (1987).  
*Appl. Phys. Lett.*(51), 913.
- Vicini, R. A., y Micheloud, O. M. (2012). *Smart grid, fundamentos tecnologías y aplicaciones*. México, D.F.: Cengage learnin, Inc.
- Waldauf, P., Brabec, C., y Schilinsky, C. J. (2002). Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. *Appl. Phys. Lett.*, 3885 - 3887.
- Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., y Heeger, A. J. (1995). Polymer photovoltaic cell - enhanced efficiencies via a network of internal donor acceptor heterojunctions. *Science*, 1789 - 1791.
- Yusli, M. N., Yun, T. W., y Sulaiman, K. (2009). Solvent effect on the thin film formation of polymeric solar cells. *Materials Letters*, 63, 2691 - 2694.