



---

---

---

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

### TESIS

“Evaluación químico-óptica de compuestos de tipo fenilenvinilidenos con diferentes sustituyentes para su uso en Celdas Solares Orgánicas”

**presentada por:**

Osnat Zapata Arteaga

**Para obtener el grado de :**

Maestro en Ciencias de los Materiales

**Asesorada por:**

Dra. Rosa Ángeles Vázquez García (AACTyM-UAEH)  
Dr. José Luis Maldonado Rivera (GPOM-CIO)

Pachuca de Soto, Hidalgo 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
*Institute of Basic Sciences and Engineering*  
**Dirección**  
 Dean

ICBI-D/9512016

**M. en A. Julio César Leines Medécigo**  
 Director de Administración Escolar  
 P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante, de la Maestría en Ciencias de los Materiales, **Oznat Zapata Arteaga**, con número de cuenta 309074, quien presenta el trabajo de tesis titulado **"Evaluación químico-óptica de compuestos de tipo fenilenvinilideno con diferentes sustituyentes para uso en Celdas Solares Orgánicas"**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Jesús García Serrano

SECRETARIO: Dr. José Luis Maldonado Rivera

VOCAL: Dra. Rosa Angeles Vázquez García

SUPLENTE: M. en C. Alberto Arenas Flores

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 5 de septiembre del 2016.

Dr. Orlando Avila Pozo  
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
 Colonia Carboneras  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

Este trabajo fue realizado en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en el Laboratorio de polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales bajo la asesoría de la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García y en las instalaciones del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) bajo la asesoría del Dr. José Luis Maldonado Rivera y del Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera.

## Agradecimientos

Primero que nada quisiera agradecer a CONACyT por brindarme la oportunidad de realizar una Maestría en Ciencias de los Materiales en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo así como al los miembros del departamento de Ciencias de la Tierra y Materiales por brindarme sus instalaciones.

Además, quisiera agradecer profundamente a los profesores que me brindaron su asesoría y apoyo, específicamente a la Dra. Rosa Ángeles Vázquez, al Dr. José Luis Maldonado Rivera, a la Dra. Karina Alemán Ayala, al Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera, al Dr. César García, al Dr. Arián Espinoza y a la Dra. Sandra Cortez Maya.

También agradezco en general al grupo de investigación GPOM del CIO por permitirme realizar mi estancia de investigación y brindarme material y equipo necesario para realizar mi trabajo de tesis. Así como a los miembros del laboratorio LPPI de la Universidad de Cergy Pontoise quienes me permitieron realizar una estancia de investigación en el extranjero, específicamente al Dr. Fabrice Goubard, Thanh-Tuan Bui y Cédric Plesse, quienes me asesoraron y guiaron de forma estupenda en el área de fabricación de dispositivos orgánicos fotovoltaicos.

Finalmente quisiera agradecer a mi familia y amigos por el apoyo que me han brindado en distintos aspectos.

# Índice

<b>Agradecimientos</b>	<b>IV</b>
<b>Índice</b>	<b>V</b>
<b>Acrónimos</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>X</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>XII</b>
<b>Lista de Ecuaciones</b>	<b>XII</b>
<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO I GENERALIDADES</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Contexto energético mundial y nacional</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Irradiación solar</b>	<b>7</b>
<b>1.3 Principio de funcionamiento en dispositivos OPVs</b>	<b>8</b>
1) Absorción de un fotón	9
2) Difusión del excitón	9
3) Disociación del excitón	10
4) Transporte y recolección de cargas	10
<b>1.4 Configuraciones en dispositivos OPVs</b>	<b>11</b>
1.4.1 Estructura monocapa (Schottky)	11
1.4.2 Estructura bicapa	12
1.4.3 Heterounión en volumen (BHJ)	13
1.4.4 Estructura inversa	13
1.4.5 Estructura en Tandem	14

<b>1.5 Caracterización de dispositivos OPVs</b>	<b>15</b>
1.5.1 Curvas Características (J-V)	15
1.5.2 Voltaje de circuito abierto	15
1.5.3 Corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ) y densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ )	16
1.5.4 Factor de llenado (FF)	16
1.5.5 Rendimiento cuántico externo (EQE)	16
1.5.6 Eficiencia de conversión energética (PCE)	17
1.5.7 Circuito equivalente	18
<b>1.6 Materiales para dispositivos OPVs a base de polímeros y oligómeros</b>	<b>18</b>
1.6.1 Estructura básica de un dispositivo orgánico	19
1.6.2 Propiedades requeridas para moléculas pequeñas como donadores	20
<b>1.8 Características estructurales de moléculas pequeñas para dispositivos OPVs</b>	<b>22</b>
1.8.1 Donadores con grupos trifenilamino	23
<b>CAPITULO II JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>25</b>
<b>1.9 Justificación</b>	<b>25</b>
<b>1.10 Objetivos</b>	<b>26</b>
Objetivo general	26
Objetivo específico	26
<b>CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Equipos y reactivos</b>	<b>27</b>
2.1.2 Reactivos	27
2.1.3 Equipo	28
<b>2.2 Diagrama de Flujo de la Metodología General</b>	<b>28</b>
<b>2.3 Cálculos teóricos</b>	<b>29</b>
<b>2.4 Síntesis</b>	<b>30</b>
2.4.5 Síntesis de (2)	30
2.4.6 Síntesis de (3)	31
2.4.7 Síntesis de (4)	32

2.4.8 Síntesis de (5)	32
2.4.9 Síntesis de (6)	33
2.4.10 Síntesis de OSO1	34
2.4.11 Síntesis de (7)	35
2.4.12 Síntesis de (8)	35
2.4.13 Síntesis de (OSO2)	36
2.4.14 Síntesis (9)	37
2.4.15 Síntesis de (OSO3)	38
2.4.16 Síntesis (10)	39
2.4.17 Síntesis (11)	40
2.4.18 Síntesis de OSO4	40
2.4.19 Síntesis (12)	41
2.4.20 Síntesis OSO5	42
<b>2.5 Caracterización óptica y electrónica de moléculas pequeñas</b>	<b>43</b>
2.5.1 Caracterización óptica en solución y película	44
2.5.2 Determinación de la brecha energética óptica ( Band gap óptico)	44
2.5.3 Eléctrica (voltimetría cíclica)	45
<b>2.6 Fabricación de dispositivos fotovoltaicos</b>	<b>46</b>
2.6.1 Preparación de sustratos	46
2.6.2 Deposición de PEDOT:PSS	47
2.6.2 Capas cativas de referencia	48
2.6.3 Deposición de PFN y Field's metal	48
2.6.4 Capas activas con moléculas OSO1 y OSO2	49
<b>2.6.5 Caracterización de dispositivos fotovoltaicos</b>	<b>49</b>
2.6.5.1 Caracterización eléctrica (obtención de curvas J-V y eficiencia)	49
2.6.5.2 Caracterización de grosor en capas activas (AFM)	50
<b>CAPITULO III DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Resultados teóricos</b>	<b>53</b>
3.1.1 Optimizaciones geométricas	53
3.1.2 Propiedades ópticas mediante TD DFT	54
3.1.3 Densidad electrónica en estados excitados	55

<b>3.2 Resultados síntesis</b>	<b>57</b>
3.2.1 Resonancia magnética nuclear	57
3.2.2 Propiedades ópticas (experimentales)	58
	58
	58
3.2.2 Propiedades ópticas y electroquímicas.	59
<b>3.3 Resultados Dispositivos fotovoltaicos</b>	<b>60</b>
3.3.1 Resultados dispositivos con OSO1 y OSO 2	61
<b>CAPITULO IV CONCLUSIONES</b>	<b>65</b>
<b>Trabajo a Futuro</b>	<b>66</b>
<b>Anexos</b>	<b>68</b>



## Acrónimos

<b>ITO</b>	Óxido de Indio y Estaño.
<b>PEDOT:PSS</b>	(Poli-3,4-etilendioxitiofeno poli (estireno sulfonato)).
<b>SM</b>	Por sus siglas en inglés, Molécula Pequeña.
<b>PC<sub>61</sub>BM</b>	Derivado de fullereno.
<b>PFN</b>	Derivado de poli fluoreno.
<b>FM</b>	Por sus siglas en inglés, Metal de fields. Una mezcla eutéctica de Bismuto, Indio y Estaño.
<b>BHJ</b>	Por sus siglas en inglés, heterounión en volumen.
<b>DFT</b>	Por sus siglas en inglés, teoría del funcional de la densidad.
<b>Voc</b>	Por sus siglas en inglés, voltaje de circuito abierto.
<b>AFM</b>	Por sus siglas en inglés, microscopía de fuerza atómica.
<b>OLEDs</b>	Por sus siglas en inglés, diodos orgánicos emisores de luz.
<b>OFETs</b>	Por sus siglas en inglés, transistores de efecto de campo.
<b>OPVs</b>	Por sus siglas en inglés, dispositivos orgánicos fotovoltaicos.
<b>AMx</b>	Por sus siglas en inglés, coeficiente de masa-aire.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Evolución de tecnologías fotovoltaicas recopilado por el laboratorio nacional de energías renovables (NREL).....	5
<b>Figura 2</b> Iniciativas medioambientales de los países más contaminantes a nivel mundial (World Energy Council 2013).....	7
<b>Figura 3.</b> Espectro de radiación solar (IEA agencia internacional de energía) .....	8
<b>Figura 4.</b> Esquema de funcionamiento en un dispositivo OPV .....	9
<b>Figura 5.</b> Niveles energéticos necesarios para dispositivos OPVs a base de PCBM ( derivado de fullereno, aceptor) .....	10
<b>Figura 6.</b> Representación de un dispositivo con estructura monocapa (Schottky) .....	12
<b>Figura 7.</b> Representación de un dispositivo con estructura bicapa.....	13
<b>Figura 8.</b> Estructura de un dispositivo con una estructura de Heterounión en volumen (BHJ) .....	13
<b>Figura 9.</b> Esquema de una estructura convencional (a) y una estructura inversa respectivamente (b) .....	14
<b>Figura 10.</b> Esquema de un dispositivo OPV con arquitectura en tandem.....	15
<b>Figura 11</b> Curvas características I(V) .....	15
<b>Figura 12.</b> Circuito equivalente de una celda fotovoltaica.....	18
<b>Figura 13.</b> Esquema general de materiales básicos en un dispositivos OPV .....	20
<b>Figura 14.</b> Comportamiento ideal de una celda BHJ con PCBM (LUMO 4.3 eV). Lineas negras indican nivel HOMO constante de 5.8 y 4.8 eV respectivamente. ....	21
<b>Figura 15.</b> Esquema de niveles energéticos en un sistema Donador:Aceptor .....	22
<b>Figura 16.</b> Estructura química de donador derivado de benzotiadiazole con una estructura del tipo D-A-A.....	23
<b>Figura 17.</b> Estructuras químicas de moléculas pequeñas con grupos TPA .....	24
<b>Figura 18</b> Estructura a base de TPA con distintos puentes conjugados .....	24
<b>Figura 19</b> Esquema de la metodología seguida.....	28
<b>Figura 20</b> Paquetería computacional usada.....	29
<b>Figura 21.</b> Esquema de reacción para fragmento (2).....	30
<b>Figura 22.</b> Esquema de reacción para fragmento (3).....	31
<b>Figura 23.</b> Esquema de reacción para fragmento (4).....	32
<b>Figura 24.</b> Esquema de reacción para fragmento (5).....	32
<b>Figura 25.</b> Esquema de reacción para fragmento (6).....	33
<b>Figura 26.</b> Esquema de reacción para OSO1 .....	34
<b>Figura 27.</b> Esquema general para fragmento (7) .....	35
<b>Figura 28 .</b> Esquema general para fragmento (8) .....	35
<b>Figura 29 .</b> Esquema general para (OSO2) .....	36
<b>Figura 30 .</b> Esquema general para fragmento (9) .....	37
<b>Figura 31</b> Esquema general para (OSO3) .....	38
<b>Figura 32.</b> Esquema general para fragmento (10) .....	39
<b>Figura 33 .</b> Esquema general para fragmento (11) .....	40
<b>Figura 34.</b> Esquema general para (OSO4) .....	41
<b>Figura 35.</b> Esquema general para fragmento (12) .....	42
<b>Figura 36 .</b> Esquema general para fragmento (OSO5) .....	43
<b>Figura 37.</b> Pendiente usada para estimar band gap óptico en espectros de OSO1.....	45
<b>Figura 38.</b> Voltamperograma OSO1.....	46
<b>Figura 39.</b> Sustratos marcados para identificar la superficie con ITO .....	47
<b>Figura 40.</b> Sustrato con película de PEDOT:PSS.....	48
<b>Figura 41.</b> Sustratos con capas activas P3HT:PCBM.....	48
<b>Figura 42</b> Dispositivos completos OSO1 (izquierda) y OSO2 (derecha) .....	49
<b>Figura 43.</b> Curva J-V con los parámetros mas importantes en un dispositivo .....	50
<b>Figura 44.</b> Micrografía OSO2 .....	51

<b>Figura 45.</b> Geometrías optimizadas para OSO1, OSO2, OSO3, OSO4 y OSO5.....	53
<b>Figura 46</b> Espectros teóricos de absorción para OSO1, OSO2, OSO3 y OSO4.....	54
<b>Figura 47</b> Densidad electrónica en estados excitados para OSO1 y OSO2 .....	56
<b>Figura 48.</b> a) Espectro de RMN 1 H ) 400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de OSO1; b) Espectro de RMN 1 H ) 400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de OSO2.....	57
<b>Figura 49.</b> Espectros Experimentales de UV-Vis para OSO1 y OSO2 ( película y solución) .....	58
<b>Figura 50.</b> Voltamperogramas a) OSO1 b) OSO2 .....	59
<b>Figura 51.</b> Curvas características J-V para compuestos de referencia (P3HT).....	60
<b>Figura 52.</b> Curvas características J-V para dispositivos basados en OSO1 Azul (1:2, 110°C) Negro (1:3, 120°C) Rojo (1:3, 150°C) .....	61
<b>Figura 53.</b> Curvas características de dispositivos a base de OSO2 Negro (1:1, 110°C) Rojo (1:2, 120°C) Verde (1:3, 120°C) y Azul (1:3, 150°C).....	63
<b>Figura 54.</b> Espectro de Masas para OSO1 .....	68
<b>Figura 55.</b> Espectro de masas OSO2 .....	68
<b>Figura 56.</b> Espectro masas OSO3.....	69
<b>Figura 57.</b> Espectro de masas OSO4 .....	69
<b>Figura 58.</b> Espectro de masas OSO5 .....	70
<b>Figura 59.</b> Espectro de RMN 1H fragmento (2).....	70
<b>Figura 60</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H fragmento (3) .....	71
<b>Figura 61.</b> Espectro RMN 1H fragmento (4).....	71
<b>Figura 62.</b> Espectro RMN 1H fragmento (5).....	72
<b>Figura 63.</b> Espectro de RMN 1H fragmento (6).....	72
<b>Figura 64.</b> Espectro de RMN 1H fragmento (10).....	73

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Disolventes usados en síntesis .....	27
<b>Tabla 2.</b> Reactivos usados en síntesis .....	27
<b>Tabla 3</b> Resultados ópticos (teóricos).....	55
<b>Tabla 4.</b> propiedades electroquímicas OSO1 y OSO 2 .....	59
<b>Tabla 5.</b> Propiedades ópticas teóricas y experimentales. ....	60
<b>Tabla 6</b> Resultados para dispositivos de referencia. ....	61

## Lista de Ecuaciones

<b>Ecuación 1</b> longitud de difusión .....	10
<b>Ecuación (2)</b> .....	16
<b>Ecuación (3)</b> .....	17
<b>Ecuación (4)</b> .....	17
<b>Ecuación (5)</b> .....	17
<b>Ecuación (6)</b> .....	20
<b>Ecuación 7.</b> Band-gap óptico .....	45
<b>Ecuación 8.</b> Band-gap electroquímico .....	46
<b>Ecuación 9.</b> Factor de llenado y eficiencia de conversión .....	50

## Resumen

Una serie de oligómeros con grupos quinolina, trifenilamino y tiofeno fueron sintetizadas como materiales donadores para dispositivos orgánicos fotovoltaicos. Sus propiedades ópticas y comportamiento fotovoltaico fueron evaluadas sistemáticamente y correlacionadas a estudios teóricos del funcional de la densidad DFT usando distintos funcionales y conjuntos de base. Los dispositivos procesados mediante heterounión en volumen (BHJ) fueron fabricados bajo condiciones ambientales normales usando la serie de moléculas OSO1 y OSO2 mediante spin coating usando un estructura convencional de ITO/PEDOT:PSS/SM/PC<sub>61</sub>BM/PFN/FM siendo PFN poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7fluorene)- alt-2,7-(0,9-dioctylfluorene)] y FM una aleación eutéctica de bismuto, indio y estaño. Ambos compuestos exhibieron películas de buena calidad y desempeños promedio de 0.38 y 0.66 % respectivamente. Las curvas características (J-V) fueron obtenidas bajo distintas relaciones donador:aceptor (D:A). Los parámetros generales para todos los dispositivos se muestran en este trabajo incluyendo sus comportamientos a distintas temperaturas de tratamiento térmico para las capas activas. No obstante, se observó un mejor comportamiento para la serie OSO2 y valores de (Voc) disminuyeron con el incremento de la conjugación tal y como se reporta en la literatura. El grosor de las capas activas fue medido mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) obteniendo promedios de 100 nm para OSO1 y OSO2. Los dispositivos fabricados bajo condiciones normales y procesados en solución por spin coating mostraron eficiencias de hasta 0.6% bajo un simulador solar a 100mW/cm<sup>2</sup>.

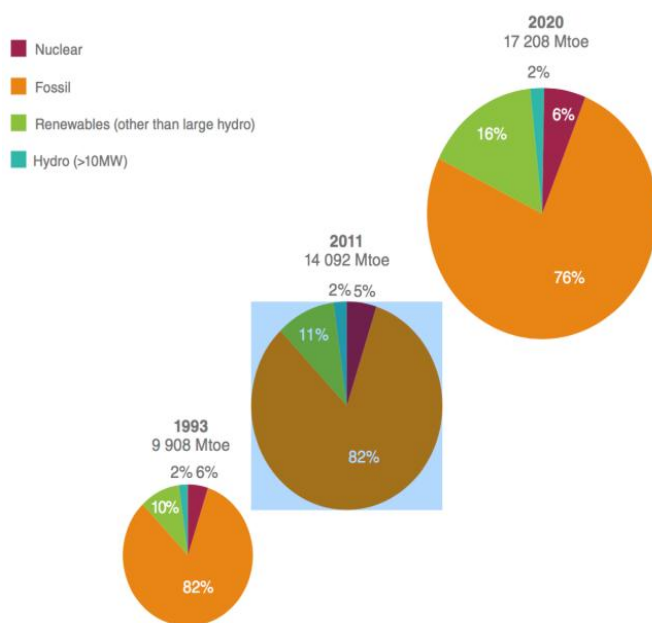
## Abstract

A set of small molecules (SM) oligomer-like with quinolone and tryphenylamine groups were designed and synthesized as donor materials for organic photovoltaics (OPVs). Their optical properties and photovoltaic performances were evaluated systematically and correlated to theoretical DFT calculations. Solutions processed BHJ devices were fabricated under ambient conditions using OSO1 and OSO2 via spin coating solutions using a conventional devices structure of ITO/PEDOT:PSS/SM/PC<sub>61</sub>BM/PFN/FM where (PFN) is poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7fluorene)-alt-2,7-(0,9-dioctylfluorene)] and FM is an eutectic alloy of bismuth, indium and tin. Both compounds exhibited good film quality and average performances of 0.38 and 0.66% respectively. The characteristic current density-voltage (J-V) curves for devices fabricated at different donor:acceptor (D:A) ratios. General parameters for all devices are shown in table 1 including their behaviors at different annealing temperatures. Observed fill factors (FF) and open circuit voltage (Voc) for all samples increased with annealing temperature, however better behaviors were observed for OSO2 devices. (Voc) values decreased for the molecules with higher conjugation length as it is mentioned in literature, therefore decreasing power conversion efficiency (PCE). Active layer thickness for both samples were measured with atomic force microscopy (AFM) obtaining average values of 100nm for OSO1 and OSO2 are shown in figure 10. The devices based on a single junction showed power conversion efficiencies (PCE) of up to 0.6 % under a solar simulator at 100mW cm<sup>2</sup> irradiation using a simple spin-coating fabrication process.

# Introducción

---

En años recientes se ha puesto especial interés en la situación energética mundial, la expansión urbana e industrial han traído consigo un rápido desarrollo tecnológico que hasta algunos años había podido satisfacerse y crecer a la par de la explotación petrolera. Sin embargo, factores actuales como el cambio climático, emisión de gases tóxicos y de invernadero, costos (exploración, explotación y transporte), e incluso factores políticos amenazan con este desarrollo. Por lo tanto es necesario diversificar las fuentes de energía, principalmente las renovables como las eólicas, de biomasa, energía solar, etc. Actualmente, la energía solar se posiciona como una de las fuentes de energía más atractivas, ya sea para el aprovechamiento térmico o mediante el efecto fotoeléctrico.



**Figura 1.** Panorama actual y a futuro de las fuentes de energía (World Energy Council 2013)

Las tecnologías fotovoltaicas han tenido un enorme crecimiento tanto industrial como tecnológico, esta tecnología comprende la conversión directa de la luz solar a eléctrica y es considerada como una fuente limpia, renovable y se cree tiene la capacidad de satisfacer un

porcentaje importante de las necesidades energéticas mundiales. Hoy en día, cerca del 80% de la producción mundial de electricidad está basada en combustibles fósiles, el 20% restante corresponde a una mezcla de tecnologías nucleares y renovables.<sup>(1)</sup> Siendo la fotovoltaica la segunda más importante dentro del grupo de renovables y con una de las mejores expectativas a largo plazo en relación a la mejora continua de costo-beneficio debido a los avances tecnológicos.<sup>(2)</sup>

Las tecnologías fotovoltaicas pueden ser clasificadas en tres generaciones, la primera se basa en semiconductores cristalinos a base de silicio. Dichos dispositivos son los más viables para aplicaciones comerciales debido al costo-beneficio y cuentan con eficiencias promedio del 15% (Figura 1). La segunda generación consiste en una tecnología de películas delgadas fabricadas con silicio amorfo, cadmio telurio o selenuro de galio, cobre y estaño. Aunque esta generación presenta mejoras en cuanto eficiencia, el costo de producción no las hace rentables para aplicaciones comerciales comunes. A pesar de la gran abundancia de silicio en el planeta, los costos comprendidos desde la obtención del material, fabricación de lingotes, hasta la obtención de obleas comprende el 60% del costo de un dispositivo terminado, e incluso mayor para tecnologías de segunda generación. En los últimos seis años, los costos de módulos terminados se han logrado reducir en un factor de tres y cinco veces para dispositivos terminados. No obstante, dichos cambios han sido mejoras logísticas, de posicionamiento en plantas donde los costos energéticos son menores y de materiales más duraderos dentro de las fábricas plantas. Por lo tanto, debido a la naturaleza de la materia prima y del proceso, es solo cuestión de que se llegue a un límite y es aquí donde una especie distinta de celdas solares se encuentra abriéndose paso.<sup>(3)</sup>



**Figura 1.** Evolución de tecnologías fotovoltaicas recopilado por el laboratorio nacional de energías renovables (NREL).

La tecnología de dispositivos orgánicos fotovoltaicos (OPVs, por sus siglas en inglés) apunta a lograr altas eficiencias manteniendo características de películas delgadas. Este tipo de dispositivos se basa en materiales orgánicos y se considera como una tecnología muy prometedora para aplicaciones comerciales debido a su ligereza, flexibilidad, bajos costos de producción y posibilidad de adaptar tecnologías actuales en los procesos de manufactura para la producción en masa.

Al día de hoy se han logrado alcanzar eficiencias poco mayores del 12 % con tiempos de vida razonables y aunque es claro que las tecnologías OPVs entrarían a un nicho distinto al de su contraparte inorgánica, aún resta un largo camino para mejorar dichos parámetros. Como resultado de esto, diversos grupos de investigación se han enfocado en solucionar distintos aspectos involucrados en el desarrollo de dispositivos OPVs, tales como las del diseño racional de compuestos orgánicos, síntesis, arquitecturas, tipos de electrodos, uso de mezclas ternarias, encapsulamiento, etc.

# Capítulo I Generalidades

---

---

## 1.1 Contexto energético mundial y nacional

Es claro que los costos de petróleo y carbón incrementan a medida que los operadores se ven forzados a moverse a reservas más pequeñas, remotas y de difícil acceso. Sin embargo el desarrollo tecnológico y mejoras de eficiencia han permitido amortiguar las consecuencias. En contraste, los costos para equipos, aplicaciones y tecnologías renovables más eficientes continúan bajando y haciendo mayor presencia en el contexto energético actual, por lo que una transición y adaptación hacia estas tecnologías es de esperarse. Adicionalmente, durante el año 2015, gobiernos a lo largo del mundo han sometido iniciativas conocidas como Contribuciones Nacionales Determinadas (INDCs, por sus siglas en inglés)(4), su objetivo fue el de iniciar negociaciones y compromisos en la reducción de gases de invernadero para mantener un cambio climático mínimo, así como el de ser naciones energéticamente independientes (Figura 3).

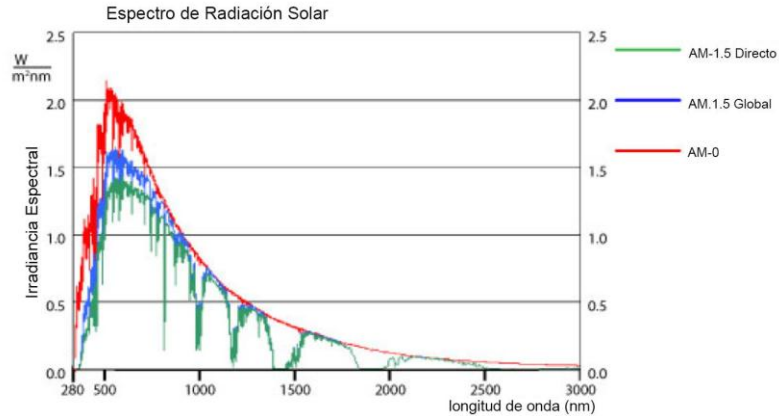
UNFCCC Party	Intended Nationally Determined Contribution (INDC)
China	Peak GHG emissions by 2030 or earlier and reduce carbon intensity of GDP by 60-65% below their 2005 levels by 2030.
United States	Reduce net GHG emissions by 26-28% below 2005 levels by 2025.
European Union	Reduce EU domestic GHG emissions by at least 40% below 1990 levels by 2030.
India	Reduce the emissions intensity of GDP by 33-35% below 2005 levels by 2030.
Russia	Reduce anthropogenic GHG emissions by 25-30% below 1990 levels by 2030 subject to the maximum possible account of absorptive capacity of forests.
Japan	Reduce energy-related CO <sub>2</sub> emissions by 25%, reduce non-energy CO <sub>2</sub> emissions by 6.7%, CH <sub>4</sub> by 12.3%, N <sub>2</sub> O by 6.1%, and fluorinated gases by 25.1% compared with 2013 levels by 2030.
Korea	Reduce GHG emissions by 37% by 2030 compared with a business-as-usual scenario.
Canada	Reduce GHG emissions by 30% below 2005 levels by 2030.
Brazil	Reduce GHG emissions by 37% compared with 2005 levels by 2025.
Mexico	Reduce GHG and short-lived climate pollutant emissions unconditionally by 25% by 2030 with respect to a business-as-usual scenario.

**Figura 2** Iniciativas medioambientales de los países más contaminantes a nivel mundial (World Energy Council 2013)

México no fue una excepción durante dichas negociaciones y ya que se encuentra como uno de los países más contaminantes a nivel mundial se ha comprometido a reducir sus emisiones de CO<sub>2</sub> en un 25% para el año 2030. Por lo tanto existe una presión económica, ambiental y política para el desarrollo e investigación de tecnologías renovables a nivel mundial.

## 1.2 Irradiación solar

La energía solar se encuentra como una de las fuentes disponibles más importantes en el planeta. Cada año la superficie solar de la tierra recibe  $1.6 \times 10^{18}$  kWh, lo que representando más de 10,000 veces el consumo estimado para todas las actividades humanas al año. No obstante, la radiación proveniente del sol no es la misma que la que incide sobre la superficie terrestre, esto se debe a un efecto de atenuación provocado por la absorción de radiación en la atmosfera por compuestos como ozono, dióxido de carbono y agua. Por otra parte, esta atenuación no es homogénea a lo largo del globo y depende del grosor de dichos compuestos en determinadas zonas, posición y hora del día. Para tomar en cuenta la distancia cubierta por la luz solar es necesario introducir el término AM<sub>x</sub>, llamado coeficiente de Masa Aire, en donde el factor x corresponde a la distancia de la atmósfera antes de que los rayos solares impacten con la superficie terrestre. Dicho parámetro es de gran importancia para medir la eficiencia energética de paneles solares y de forma común son:



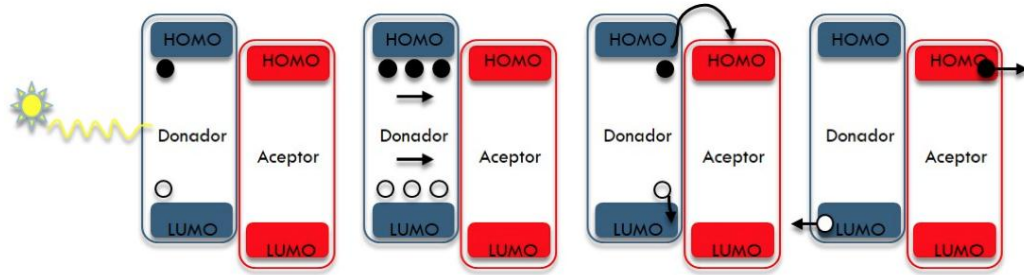
**Figura 3.** Espectro de radiación solar (IEA agencia internacional de energía)

- AM0 indicando cero atmosferas y considerado para aplicaciones espaciales.
- AM1 indicando un espectro electromagnético viajando desde la atmosfera hasta el nivel del mar con el sol en su máximo zenit. Considerado para paneles en regiones ecuatoriales y tropicales
- AM1.5 representa los paneles que no suelen operar bajo las mismas condiciones atmosféricas (espesor, localización), tal es el caso de las ciudades y zonas centrales, Japón, China, Estados unidos, corresponde a un zenit solar de  $48.2^\circ$  y se considera como un parámetro importante para evaluar un promedio de eficiencia a lo largo del año.

Por lo tanto las condiciones AM0 corresponden a iluminación fuera de la atmosfera, AM1 a un espectro estándar con el sol en su zenit y las condiciones estándar de medición siendo de AM1.5, que corresponden a una iluminación de  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  en una celda a  $25^\circ\text{C}$  con componentes aproximados de un 5% de radiación UV, 43% radiación en el espectro visible y un 52% de radiación infrarroja y máximos entre 450 y 700 nm. (5)

### 1.3 Principio de funcionamiento en dispositivos OPVs

La principal diferencia en los dispositivos OPVs a su contraparte inorgánica es el principio de operación. Mientras que en los dispositivos inorgánicos la incidencia de fotones libera instantáneamente portadores de carga, en un dispositivo de OPV debe ocurrir una disociación entre los pares hueco-electrón (Figura 5). El proceso general se lleva a cabo en cuatro pasos, los cuales se describen a continuación; (6)



**Figura 4.** Esquema de funcionamiento en un dispositivo OPV

### 1) Absorción de un fotón

El impacto de un fotón de suficiente energía sobre la capa activa de un dispositivo OPV provoca el salto de un electrón del nivel HOMO al LUMO. La transición entre dichos niveles resulta en la formación de un par hueco-electrón, también llamado excitón. Este es eléctricamente neutro y se encuentra anclado por fuerzas electrostáticas al mismo monómero o molécula, lo que lo cataloga como un excitón tipo Frenkel. Por lo tanto, para separar las cargas es necesario aplicar un campo local capaz de superar la atracción de Coulomb, lo cual se logra con la presencia de dos materiales orgánicos de distintos niveles energéticos. Uno denominado “donador” (tipo p) por su habilidad de donar electrones y el otro material denominado “aceptor” (tipo n), por su habilidad de aceptar electrones. No obstante, existen obstáculos que impiden la eficiencia total en este proceso, uno de ellos es el tiempo de vida de un excitón, el cual se encuentra en el orden de cientos de pico segundos antes de recombinarse o extinguirse por procesos de fotoluminiscencia o generación de calor. Sin embargo, si el excitón logra alcanzar la interfaz aceptor/donador en donde el campo eléctrico se encuentra en un máximo, ocurrirá la disociación entre par hueco-electrón.(7) Posteriormente, la movilidad de cargas (afectada por los niveles HOMO-LUMO de cada material) facilitará o dificultará los procesos siguientes de transporte y recolección.

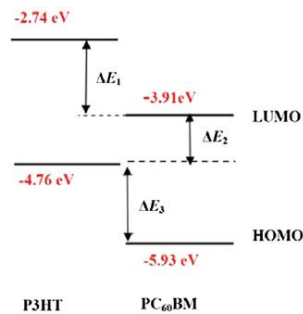
### 2) Difusión del excitón

La energía de atracción de cargas en semiconductores inorgánicos es baja (14.7meV para el silicio) y la energía térmica a temperatura ambiente es suficiente para separar las cargas. Para el caso de los materiales orgánicos la fuerza de atracción se encuentra cercana a los cientos de meV y la energía térmica no es suficiente para realizar el mismo proceso(8). Ya que la probabilidad de recombinación es mucho más alta en estos materiales, es esencial separar las cargas antes de que procesos de recombinación se lleven a cabo. Se dice que los excitones pueden moverse una determinada distancia durante su tiempo de vida, esta se conoce como distancia de difusión. Por lo

que es de gran importancia que la distancia entre el punto de creación y el de las interfaces donador/aceptor.

### 3) Disociación del excitón

La generación de portadores es un paso clave en el proceso fotovoltaico. Para el caso de los semiconductores orgánicos la diferencia entre niveles de energía en las interfaces debe ser capaz de asegurar la separación de cargas. El factor determinante para llevar a cabo dicho proceso radica en la diferencia energética entre el nivel LUMO del donador y el LUMO del material aceptor. Si esta diferencia energética se encuentra mayor a los 0.3 eV la probabilidad de disociación es muy improbable, en el caso contrario la transferencia de carga se lleva a cabo y el electrón será inyectado al LUMO del aceptor gracias a su menor nivel energético.



**Figura 5.** Niveles energéticos necesarios para dispositivos OPVs a base de PCBM ( derivado de fullerenos, aceptor)

### 4) Transporte y recolección de cargas

El transporte a los electrodos correspondientes debe ocurrir una vez se han separado los excitones a las cargas correspondientes. A diferencia de los semiconductores cristalinos, la transferencia de carga se realiza mediante el salto de un estado localizado al siguiente, lo que puede generar pérdidas por efectos de recombinación. Dicha eficiencia es cuantificada por la movilidad ( $\mu$ ), la cual se define como la velocidad promedio de una partícula en respuesta a un campo eléctrico por unidad del campo aplicado ( $E$ ). La relación entre ( $\mu$ ), ( $E$ ) y la longitud que puede moverse la carga ( $L_e, L_h$ , longitudes de difusión, hueco) se define como(9):

$$L_{e,h} = \mu_{e,h} \tau_{e,h} E$$

**Ecuación 1** longitud de difusión

Donde  $\tau_{e,h}$  es tiempo de vida de la carga y  $E$  el campo eléctrico interno. Como resultados comunes de la ecuación anterior se ha demostrado que debido a los bajos valores de movilidad y las cortas longitudes de difusión, el grosor de las capas activas debe permanecer alrededor de los 100nm. Una vez las cargas han sido transportadas a la interfaz capa activa/electrodo, ocurre una extracción que finalmente genera fotocorriente.

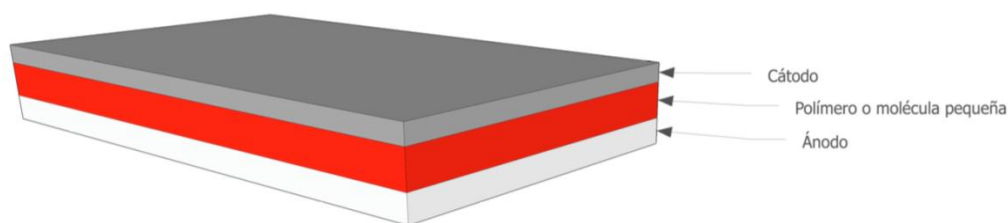
## 1.4 Configuraciones en dispositivos OPVs

En la siguiente sección se presentan las diferentes estructuras usadas de forma común en capas activas a base de polímeros y moléculas pequeñas.

### 1.4.1 Estructura monocapa (Schottky)

Los primeros dispositivos OPVs fueron fabricados mediante el aprisionamiento de una capa activa y dos electrodos de distintas funciones de trabajo (Figura 7). Dichos dispositivos funcionaban gracias a dos efectos; el primero siendo la barrera de potencial del tipo Schottky formada entre las interfaces electrodo/material orgánico y el segundo por la diferencia entre funciones de trabajo de los electrodos. Sin embargo, la eficiencia en dichas arquitecturas se ve

limitada por la elección de los electrodos, así como del incremento de la resistencia causada por la baja movilidad de los portadores. De igual forma, el arreglo impide que los excitones formados en el centro de la capa activa puedan moverse lo suficiente sin recombinarse. En resumen, aunque dichas arquitecturas no son las más eficientes fueron un factor que impulsó el desarrollo de los dispositivos OPVs.



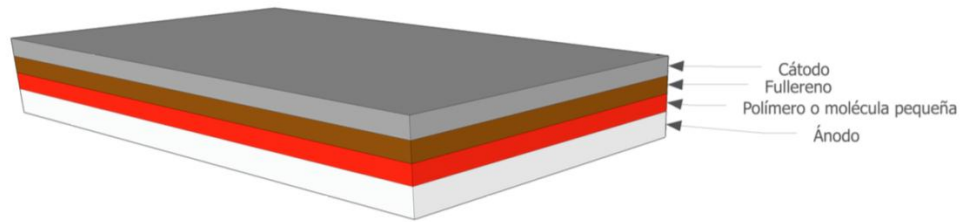
**Figura 6.** Representación de un dispositivo con estructura monocapa (Schottky)

#### 1.4.2 Estructura bicapa

La estructura bicapa o denominada de heterounión PN consiste en dos semiconductores orgánicos de distintas naturalezas: aceptor y donador de electrones, los cuales entran en contacto con dos electrodos (Figura 8). Como resultado, se crea un contacto óhmico entre las interfaces por lo que se dice que la disociación del excitón ocurre en la heterounión del semiconductor a través del campo eléctrico presente. Este tipo de estructuras ha sido estudiada desde comienzos de 1990 por el grupo de Heeger y Sariciftci(10), quienes trabajaron con mezclas donador/aceptor de un poli-fenilenvinilideno y fullerenos. Demostrando la existencia de una transferencia de carga más eficiente debido al campo eléctrico generado entre ambas entidades. No obstante las eficiencias de conversión energética resultaron en rangos de 0.05% a 1%.

Cabe recalcar que el rendimiento obtenido para estructuras bicapa a base de moléculas pequeñas es mucho mayor al de aquellas fabricadas con polímeros, siendo una de las razones la pureza que se puede alcanzar en dicho tipo de compuestos. No obstante, el uso de estructuras bicapa sufren de baja absorción debido al grosor de las capas activas, lo que afecta eficiencia debido a concentración y efectos de recombinación.(3)

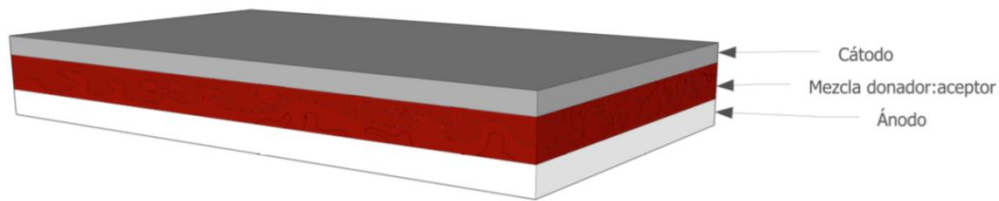




**Figura 7.** Representación de un dispositivo con estructura bicapa

### 1.4.3 Heterounión en volumen (BHJ)

La estructura de heterounión en volumen consiste en una mezcla física de dos semiconductores orgánicos (Figura 9). Dicha arquitectura tiene la ventaja de una mejor distribución en los dominios D/A, mejorando la interacción del campo eléctrico con el excitón y reduciendo la distancia que deben viajar gracias a una mayor población de interfaces D/A. Como resultado la disociación de excitones se lleva a cabo con mayor eficiencia y los efectos de recombinación se ven reducidos.



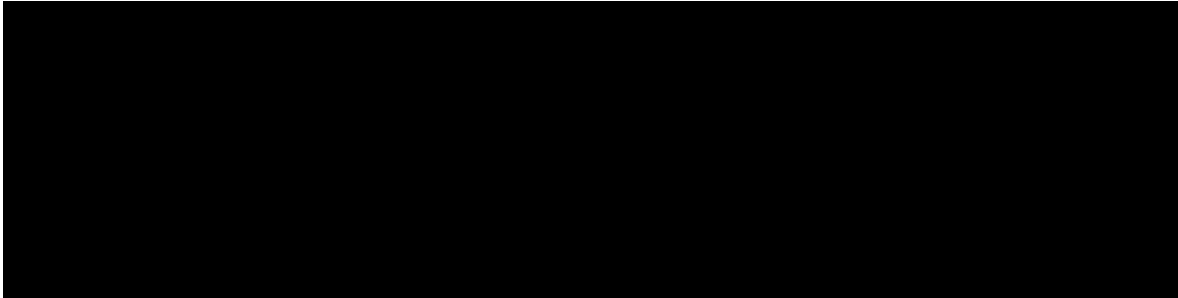
**Figura 8.** Estructura de un dispositivo con una estructura de Heterounión en volumen (BHJ)

En el 2001 Sariciftci et al. (10) Mostraron el potencial de las arquitecturas BHJ utilizando un poli-fenilenvinilideno como material donador y el uso de un novedoso fullereno funcionalizado, el cual presentó mejores características como solubilidad y menor tendencia a formar cristales. Como resultado, eficiencias de hasta 2.5 % fueron alcanzadas y dos años más tarde 3% gracias al trabajo de optimización. Posteriormente, el descubrimiento del poli-3-hexiltiofeno (P3HT) permitió el desarrollo e investigación de otros parámetros, tales como el uso de distintos disolventes, electrodos y tratamientos térmicos, logrando eficiencias de hasta 5%. Todo debido a su mejorada absorción en el rojo, así como una mayor estabilidad ambiental en comparación a los derivados de PPV. (6)

### 1.4.4 Estructura inversa

La arquitectura de dispositivos OPVs convencionales incorporan capas activas ya sea de BHJ (como P3HT/PCBM) en el siguiente orden: sustrato de vidrio o plástico/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/PFN/Al (Figura 10).

No obstante, existen diversas desventajas en el uso de arquitecturas convencionales. Una de ellas es que la acidez del PEDOT:PSS puede llevar a la degradación de la interfaz con ITO y por lo tanto pérdida en su desempeño. Por esta razón las configuraciones inversas utilizan mezclas metálicas con altas funciones de trabajo como ánodo e ITO como cátodo. De esta forma se <sup>a</sup> elimina la interacción ITO/PEDOT:PSS lo que reduce <sup>b</sup> la degradación y contaminación de ITO a otras interfaces por efectos de acidez del PEDOT:PSS.

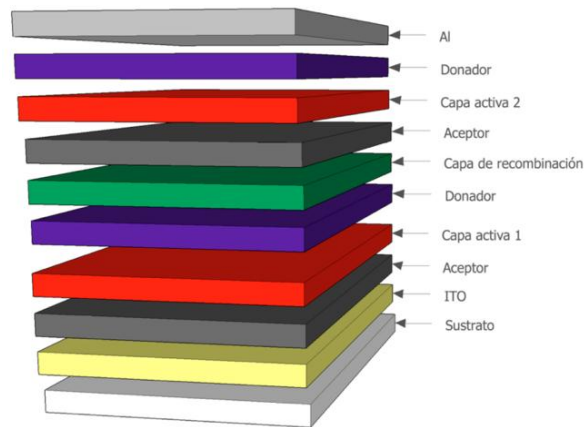


Hoy en día este tipo de configuraciones se valen de distintos compuestos buffer que pueden reemplazar el uso de PEDOT:PSS y PFN(11).

#### 1.4.5 Estructura en Tandem

Otra limitación en los dispositivos orgánicos fotovoltaicos es el de encontrar compuestos que absorban en el espectro electromagnético de mayor contribución en el espectro solar. Para lograr este reto una arquitectura establecida en el 2006 se evaluó como posible solución, la cual consiste en dos o más celdas fotovoltaicas apiladas una con otra y conectadas en serie por la presencia de una capa de recombinación entre portadores(12). La ventaja de dichas configuraciones es la de

**Figura 9.** Esquema de una estructura convencional (a) y una estructura inversa respectivamente (b) combinar celdas con polímeros de distintos band-gaps, logrando abarcar una sección mayor del espectro electromagnético presente en la radiación solar. El uso de estas configuraciones permitió a empresas como Heliatek localizada en Alemania, romper el record de eficiencia en Enero del 2013, alcanzando eficiencias de 12%.(13)

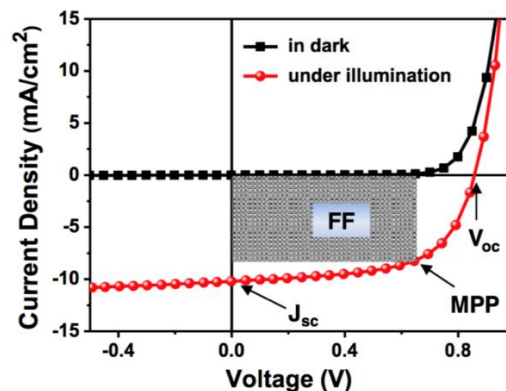


**Figura 10.** Esquema de un dispositivo OPV con arquitectura en tandem

## 1.5 Caracterización de dispositivos OPVs

### 1.5.1 Curvas Características (J-V)

Las curvas características (J-V) (Figura 12) bajo condiciones de obscuridad e iluminación típica en una celda común de unión D:A. Dicha curva permite la evaluación de distintos parámetros físicos que son útiles para evaluar la eficiencia y el comportamiento en general con ayuda de parámetros como el factor de llenado **FF**, densidad de corriente en corto circuito **J<sub>sc</sub>** y voltaje de circuito abierto **V<sub>oc</sub>**(3).



**Figura 11** Curvas características I(V)

### 1.5.2 Voltaje de circuito abierto

El voltaje de circuito abierto se obtiene cuando la corriente a través de la celda es cero. Para el caso de dispositivos OPVs se dice que el  $V_{oc}$  es linealmente dependiente de los niveles

energéticos HOMO del material donador y del LUMO del material aceptor. Otros factores como la interacción con los electrodos son responsables de su variación, por lo que se suelen usar capas intermedias para mejorar la interacción y acoplamiento entre funciones de trabajo y los niveles energéticos de capas activas. Un claro ejemplo de esto es el tratamiento por plasma o UV-Ozono seguida de capa transportadora de huecos que suele darse a superficies de ITO(14).

### 1.5.3 Corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ) y densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ )

La corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ) corresponde a la corriente provista por la celda a condiciones de un voltaje igual a cero en las terminales de la celda. Esta es la corriente mas alta que puede ser obtenida con el dispositivo OPV e incrementa de forma lineal con la intensidad luminosa y longitud de onda que se aplica a la celda. Suele ser afectada por la interacción entre interfaces, su morfología y temperatura.

La densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc}$  es la relación entre la corriente de corto circuito  $I_{sc}$  y la superficie activa de la celda, lo que corresponde al pixel que forma el cátodo del dispositivo.

### 1.5.4 Factor de llenado (FF)

El factor de llenado FF puede ser considerado como un factor de calidad y se determina por la siguiente ecuación.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} * V_{oc}} = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{sc} * V_{oc}}$$

Ecuación (2) Factor de llenado

donde el producto de los factores  $I_{max}$  y  $V_{max}$ , corriente y voltaje máximo son la potencia máxima cuyo punto se encuentra en donde el área de la curva característica alcanza un máximo punto de potencia (MPP) o potencia de salida ( $P_{out}$ ). Su comportamiento está determinado por los portadores foto generados y la fracción de ellos que llegan al electrodo, por lo que la competencia entre efectos de recombinación y transporte juegan un papel muy importante.(3) Como resultado, las resistencias presentes, la morfología así como los niveles energéticos HOMO-LUMO deben ser los adecuados para obtener los valores máximos de FF.

### 1.5.5 Rendimiento cuántico externo (EQE)

El rendimiento cuántico es la relación entre el numero de electrones en el circuito externo y el numero de fotones incidentes. Cuando los fotones perdidos por efectos de reflexión (en el vidrio de

la celda) y los perdidos por transmisión a través de la celda (absorción incompleta) no son tomados en cuenta, se considera dicho valor como la eficiencia cuántica interna (IQE)<sup>(1)</sup>. De otra forma, este parámetro es llamado eficiencia cuántica externa y está definido en la ecuación 3. Donde  $J_{sc}$  es la densidad de corriente de corto circuito ( $\varphi$ ) el flujo de luz incidente, ( $e$ ) la carga del electrón y  $E_{foton(\lambda)}$  la energía del fotón en relación a la constante de plank ( $h$ ), la velocidad de la luz ( $c$ ) y la longitud de onda ( $\lambda$ ).

$$EQE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{foton(\lambda)}}{e} = \frac{J_{sc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda}$$

**Ecuación (3) Eficiencia cuántica externa**

El factor  $\frac{J_{sc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)}$  se conoce como respuesta espectral de la celda y se denota como SR. Este representa la sensibilidad de la celda para cada longitud de onda. Por lo que se puede redefinir rendimiento cuántico externo de la siguiente forma.

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda}$$

**Ecuación (4) Eficiencia cuántica externa (forma condensada)**

El rendimiento cuántico externo depende del coeficiente de absorción de los materiales usados, la energía de ionización y la eficiencia de recolección. Este se mide de acuerdo a la longitud de onda emitida por una fuente monocromática. En donde el 100 % correspondería a un caso ideal en donde ocurre la recolección de un par hueco-electrón por fotón incidente en los electrodos.

### 1.5.6 Eficiencia de conversión energética (PCE)

La eficiencia de conversión energética  $\eta$  en dispositivos OPVs está definida como la relación entre la máxima potencia entregada por la celda y la potencia de la luz incidente ( $P_{in}$ ).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF * I_{sc} * V_{oc}}{P_{in}}$$

**Ecuación(5) Eficiencia de Conversión energética**

Se debe tener en cuenta que la eficiencia de conversión energética en una celda suele tener un significado para cierto rango del espectro electromagnético. Para la mayoría de los casos es una radiación estándar AM1.5, la cual fue explicada en secciones anteriores.(15)

### 1.5.7 Circuito equivalente

El comportamiento eléctrico de una celda fotovoltaica es generalmente representado como se muestra en la figura 17. La celda fotovoltaica produce una corriente  $I_G$ , la cual resulta de la separación de excitones en electrones y huecos pero ignorando efectos de recombinación. El diodo  $I_D$  representa la conductividad asimétrica en una celda solar y puede deberse a efectos por bloqueo entre la interfaz semiconductor/electrodo o por el campo inducido en la interfaz D/A. La resistencia en serie  $R_S$  se relaciona a la movilidad de cargas dentro del material, en donde la pendiente de la curva  $I(V)$  en el punto  $V_{oc}$  corresponde al inverso de la resistencia en serie ( $1/R_S$ ).

El resistor shunt ( $R_{SH}$ ) en paralelo se asocia a la recombinación de cargas, en donde la pendiente de la curva  $I(V)$  bajo  $I_{sc}$  representa el inverso de dicho valor ( $1/R_{SH}$ ). Por lo tanto, para obtener valores ideales de eficiencias es necesario minimizar  $R_S$  e incrementar  $R_{SH}$ , donde  $R_{SH}$  suele representarse como un valor infinito y  $R_S$  igual a cero. (15)

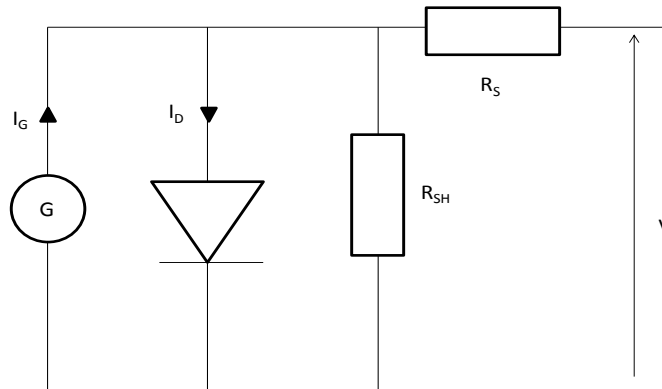


Figura 12. Circuito equivalente de una celda fotovoltaica

## 1.6 Materiales para dispositivos OPVs a base de polímeros y oligómeros

Actualmente, los materiales donadores en dispositivos OPVs pueden ser divididos en dos clases, dispositivos basados en polímeros y dispositivos basados en moléculas pequeñas. En los últimos 20 años, los dispositivos basados en polímeros procesados en solución del tipo BHJ han sido los dominantes. No obstante se ha demostrado que pequeños cambios intrínsecos en el material debido a cambios entre lotes distintos de producción afectan de forma significativa el desempeño. En contraste, el uso de moléculas pequeñas u oligómeros permite trabajar con estructuras completamente definidas, y con un alto grado de pureza.

De igual forma, se ha observado que un gran porcentaje de ellas presentan una mejor movilidad de cargas, así como de voltajes de circuito abierto ( $V_{oc}$ ). Consecuentemente, es posible decir que el ajuste de materiales orgánicos basados en moléculas pequeñas permite un control mayor en la búsqueda de propiedades físicas o químicas específicas. No obstante, se debe recalcar que en la actualidad la calidad de películas basadas en moléculas pequeñas suele ser menor y en muchos casos es necesaria la evaporación térmica del compuesto debido a su baja solubilidad para ser procesada por métodos de spin coating.

### **1.6.1 Estructura básica de un dispositivo orgánico**

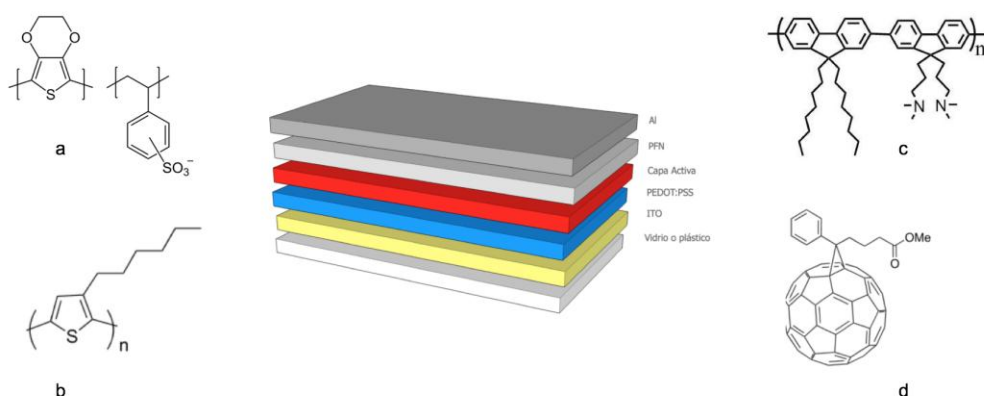
Un dispositivo orgánico fotovoltaico se compone esencialmente de al menos cuatro capas soportadas en un sustrato transparente. Dicho sustrato permite el paso de luz y suele ser fabricado de vidrio, poliéster y cualquier variedad de materiales transparentes que puedan cumplir un objetivo o propiedad mecánica específica. Como segunda capa suelen usarse óxidos conductores transparentes tales como el óxido de Indio y Estaño (ITO), cuyo objetivo es el de funcionar como un ánodo, atrapando los huecos producidos durante la fotogeneración de la capa activa. Sin embargo, se ha reportado que porciones del ánodo suelen migrar hacia la capa activa, formando trampas que impiden la recolección exitosa y por lo tanto reduciendo la eficiencia. Por tal motivo suele usarse una capa intermedia, la cual bloquea el paso de electrones y asiste en el transporte eficiente de huecos foto-generados al ánodo. siendo el PEDOT: PSS (Poli-3,4-etilendioxitiofeno poli (estireno sulfonato)) una de las mejores opciones disponibles. (Figura 14, a)(6)

La capa activa consiste en materiales orgánicos donadores (P3HT)(Figura 14,b) y aceptores (PCBM) (Figura 14,d) aplicados capa por capa o en una mezcla de heterounión en volumen (BHJ, por sus siglas en inglés). Debido a que el grueso de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos son fabricados con derivados de fullerenos, la principal característica que debe cumplir un material donador es la de niveles energéticos adecuados para trabajar en conjunto con un fullereno específico.

Adicionalmente a la capa activa es común usar una capa transportadora de electrones (Figura 14,d), cuya función principal es facilitar la extracción en la interfaz capa activa/electrodo. En los

últimos años se ha reportado el uso de un poli-electrolito derivado del fluoreno (PFN), cuyas características de solubilidad permiten un fácil manejo.

Finalmente el cátodo, generalmente aluminio, cobre o cualquier otro metal con funciones de trabajo adecuadas. En años reciente se ha reportado el uso aleaciones de bajo punto de fusión como el Wood's metal (Bismuto, Plomo, Estaño, Cadmio) y el Field's metal (Bismuto, Indio, Estaño) las cuales facilitan la deposición térmica y reducen los costos eliminando la necesidad de contar con evaporadoras térmicas, obteniendo resultados igual de competitivos al Aluminio.



**Figura 13.** Esquema general de materiales básicos en un dispositivos OPV

### 1.6.2 Propiedades requeridas para moléculas pequeñas como donadores

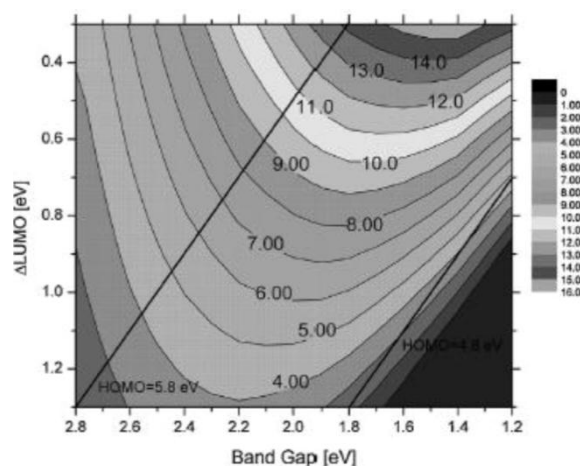
Cerca del 70% del flujo energético solar se distribuye en un rango de 380 a 900 nm. Por lo tanto, un material ideal para dispositivos OPVs debe presentar una banda ancha de absorción en dicho , lo que corresponde a un band-gap de entre 1.4 a 1.5 eV. De igual forma, se ha reportado que el nivel energético LUMO del donador debe ser al menos 0.3 eV más alto que el del aceptor, lo que permite hacer una disociación adecuada. Recientemente, Scharber y colaboradores demostraron que el voltaje de circuito abierto, así como la eficiencia de conversión energética pueden ser predichos considerando ciertos parámetros, ecuación (6). Esto permitiría hacer un diseño racional y evaluar de una forma más precisa los alcances y limitaciones que puede tener un material antes de fabricar el dispositivo. (16)

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (E_{HOMO}^{Donador} - E_{LUMO}^{Aceptor}) - 0.3eV$$

**Ecuación (6)**

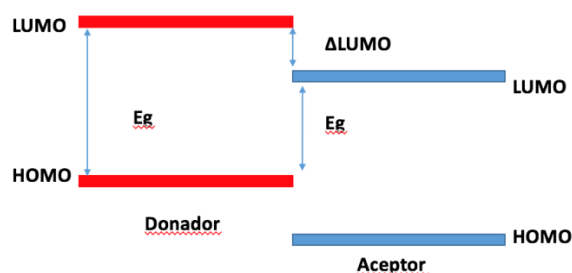


Donde  $(q)$  es la carga elemental y 0.3 V es la pérdida típica encontrada en dispositivos BHJ. Asumiendo valores típicos de EQE y FF, esta fórmula puede ser usada para calcular la eficiencia energética (PCE) de una celda en función de su band gap y la posición del nivel LUMO. En la figura 15 se muestra la (PCE) de dispositivos en BHJ graficados en función del band gap y el nivel LUMO asumiendo una EQE de 65%, un FF de 65% y una morfología optimizada. Como resultado, se puede observar que eficiencias mayores a 10% son posibles para donadores “ideales” cuyo band-gap se encuentre en el rango de 1.4 -1.6 eV.(17) Cabe recalcar que aunque la predicción de los voltajes de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) suelen ser relativamente cercanos a los experimentales, la densidad de corriente corto circuito ( $J_{sc}$ ) pueden variar de forma significativa. Esto se debe a que variables como el grosor de la película, mecanismos de recombinación durante la generación y transporte de cargas así como efectos de extinción son difíciles de tomar en cuenta. Por lo tanto, la predicción mediante este método se considera únicamente una forma de evaluar un material donador frente a posibles optimizaciones.



**Figura 14.** Comportamiento ideal de una celda BHJ con PCBM (LUMO 4.3 eV). Líneas negras indican nivel HOMO constante de 5.8 y 4.8 eV respectivamente.

Aunque es posible incrementar la densidad de corriente mediante la reducción del band-gap, se debe tener en cuenta que los niveles LUMO de los materiales deben tener una diferencia de 0.3 eV, o de lo contrario afectaría el voltaje de circuito abierto. Por lo tanto existen dos alternativas, diseñar materiales con niveles HOMO mayores o utilizar aceptores distintos al  $PC_{61}BM$ . No obstante, la modificación de materiales donadores tiende a ser una tarea complicada, cambios ligeros en una molécula tienden a modificar tanto niveles HOMO como LUMO. Por lo que, es crucial diseñar moléculas cuyos niveles energéticos hagan un balance entre su band gap y el correcto traslape con los niveles HOMO/LUMO del aceptor.(16) (Figura 16)



**Figura 15.** Esquema de niveles energéticos en un sistema Donador:Aceptor

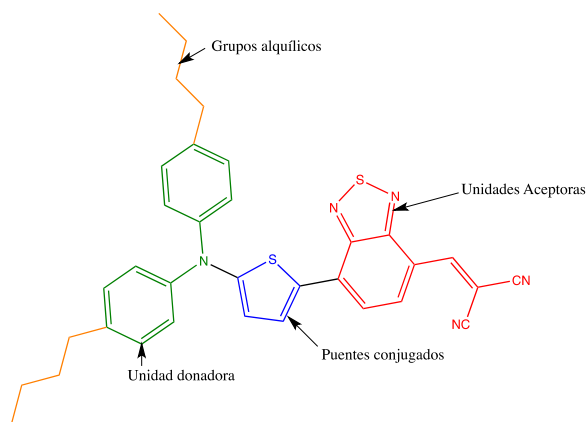
La movilidad de cargas es un factor importante en los dispositivos OPVs. Aunque es un factor que difícilmente se puede diseñar en comparación al band-gap, existen distintos métodos que pueden mejorar este parámetro. Se ha observado que materiales orgánicos con arreglos más ordenados logran una mejor movilidad de portadores. Por lo tanto, el uso de distintos disolventes, tratamientos térmicos así como la creación de dominios donador:aceptor son de gran utilidad.<sup>(6)</sup>

Otros factores intrínsecos del material influyen de manera significativa el desempeño en dispositivos. Uno de ellos es la miscibilidad entre el donador y el aceptor, lo que suele minimizar los efectos de segregación y por lo tanto reduce los efectos de recombinación así como los tiempos de vida. De la misma forma, es importante la introducción de fragmentos estables a temperatura, luz y oxígeno que permitan una mayor estabilidad para los dispositivos. Finalmente la fabricación de dispositivos fotovoltaicos dentro de laboratorios se ha valido del uso de distintas técnicas de fácil fabricación que permitan modificar aspectos como el grosor y la morfología. Por tal motivo, la introducción de grupos que permitan la solubilidad o por técnicas como spin coating, o grupos que favorezcan un acomodo planar sobre cierta técnica de deposición suele ser de gran importancia.<sup>(1)</sup>

## 1.8 Características estructurales de moléculas pequeñas para dispositivos OPVs

En esta sección se detallará el desarrollo de diversas moléculas pequeñas tipo p ideales para dispositivos OPVs en BHJ. La mayoría de dichas moléculas contienen 5 constituyentes clave: 1)

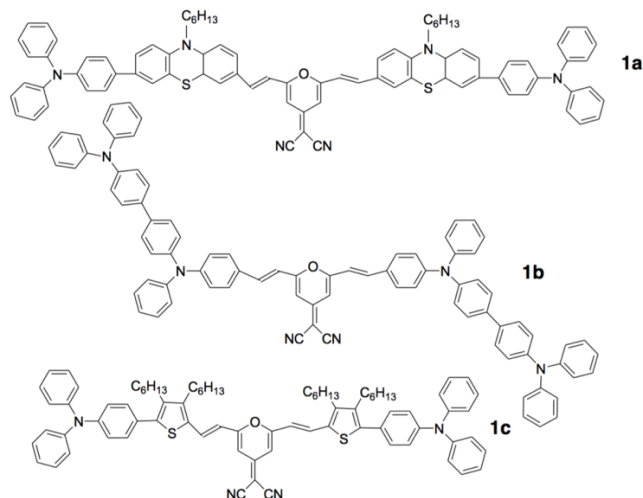
unidades donadoras de electrones, 2) unidades aceptoras de electrones, 3) puentes conjugados, 4) heteroátomos y 5) cadenas alquílicas. Es importante recalcar que en los últimos años, diversos autores han catalogado 4 grupos importantes en relación a los grupos químicos; los derivados de escuarinas, benzotiadiazoles, oligotiofenos, y trifenilamino. Siendo estos dos últimos de gran interés para el desarrollo de este trabajo, a continuación se profundizará la información respecto a estos compuestos. (18)



**Figura 16.** Estructura química de donador derivado de benzotiadiazole con una estructura del tipo D-A-A

### 1.8.1 Donadores con grupos trietilamino

Los grupos trietilamino (TEA) son considerados como buenos fragmentos donadores en la síntesis de materiales semiconductores. Su carácter donador y fuerte habilidad para transportar huecos ha permitido el desarrollo de diversas estructuras que van desde moléculas lineales hasta estructuras dendríticas. Tian y colaboradores(19) sintetizaron tres moléculas (Figura 18) del tipo (D-A) usando como fragmento electroatractor un derivado del malonitrilo y grupos TEA como fragmentos donadores conectados por diversos grupos donadores. En su investigación observaron que la presencia de grupos donadores fuertes como la fenotiazina, interrumpían la continuidad del sistema conjugado.

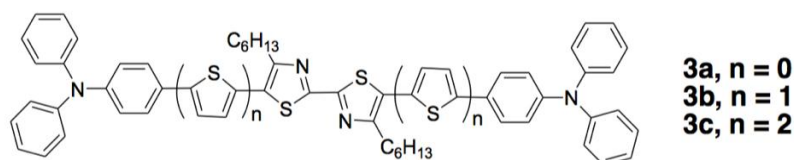


**Figura 17.** Estructuras químicas de moléculas pequeñas con grupos TPA

Como resultado, notaron que los niveles energéticos HOMO del 1a, 1b y 1c cambiaban a valores más negativos en relación al carácter donador del puente conjugado (fenotiazina> TPA>tiofeno) -5.04,-5.12 y -5.25 eV respectivamente. De la misma forma, los valores de Voc crecieron en la misma tendencia de 0.9, 0.9 y 1V respectivamente y obteniendo eficiencias de 0.65, 0.94 y 1.31%. (figura 21).(18)

Posteriormente, Lin y colaboradores(12) utilizaron sistemas dipolares en la forma D-A-A con TPA (donador), benzotiadiazole (aceptor) y dicianovinileno (aceptor) (Figura 17) obteniendo excelentes resultados. Dicha estrategia permitió una buena respuesta de absorción al espectro cercano al IR ( $E_g = 1.55 - 1.77$ ) a la par de mantener un nivel HOMO bajo que permitiera altos valores de Voc. Dado que no se incorporaron grupos alquilo para proporcionar solubilidad, los dispositivos fabricados se realizaron mediante evaporación térmica usando C70 como acepto en la capa activa, obteniendo eficiencias que variaron desde 5.8 hasta 7%.

Además de incorporar unidadesceptoras y donadoras, la longitud de los puentes conjugados juega un importante papel en las propiedades físicas y fotovoltaicas de las moléculas pequeñas. Zhan y colaboradores diseñaron una serie de 3 moléculas basadas en TPA y distintas longitudes de puentes tiofeno (0,1,2).(10) Los resultados mostraron la bandas de absorción más anchas, mejor movilidad de huecos y altos coeficientes de extinción. (figura 23)



**Figura 18** Estructura a base de TPA con distintos puentes conjugados

# Capítulo II Justificación y Objetivos

---

## 1.9 Justificación

Los dispositivos orgánicos fotovoltaicos basados en polímeros, han logrado alcanzar eficiencias mayores al 9% para dispositivos de unión simple y mayores al 10.6% para dispositivos en tándem. Por otro lado los dispositivos basados en moléculas pequeñas han logrado eficiencias mayores a 9% para dispositivos de unión simple y mayores a 12 % para dispositivos en tándem. Por lo tanto, es posible decir que ambos llevan un avance a la par en cuanto a la eficiencia de conversión. Sin embargo, existen características específicas que hacen muy atractivas a las moléculas pequeñas como lo son; igualdad entre lotes distintos de producción, estructura molecular bien definida, mayores voltajes de circuito abierto y un mayor control para modificar los niveles energéticos. Es clara la importancia de alcanzar un equilibrio entre solubilidad, absorción en un amplio rango del espectro electromagnético y alta movilidad de portadores. Tal equilibrio puede ser logrado mediante el uso de cadenas alifáticas propiciando mayor solubilidad en disolventes orgánicos, los niveles energéticos mediante el uso de grupos ricos en electrones (D) y grupos deficientes en electrones en distintas configuraciones; D-A-D y A-D-A y finalmente la movilidad mediante el uso de tiofenos que mejoran ampliamente la transferencia de carga intermolecular. (20)

En este trabajo se presenta el estudio de distintas propuestas basadas en moléculas orgánicas pequeñas no reportadas en literatura, evaluando la presencia de distintos grupos funcionales como tiofeno, quinolinas, fenilenvinilidenos, fluorenos y malonitrilos con el objetivo de encontrar niveles energéticos adecuados para dispositivos orgánicos fotovoltaicos fabricados con PC<sub>61</sub>BM.

## 1.10 Objetivos

### Objetivo general

Realizar el diseño y cálculos teóricos mediante el método DFT para una familia de compuestos conjugados de bajo peso molecular que contengan en su estructura grupos fenilvinilidenos, quinolinas, tiofenos o malonitrilos. Realizar la elección de 5 de ellos para llevar a cabo su síntesis mediante reacciones consecutivas de condensación y acoplamiento, catalizados por paladio en síntesis convencional y de microondas. Así como evaluar su desempeño en dispositivos OPVs en heterounión en volumen

### Objetivo específico

- Estudios teóricos DFT sobre una familia de 5 estructuras que contengan grupos fenilvinilidenos, quinolinas, tiofenos o malonitrilos en busca de band gaps dentro del rango establecido para semiconductores orgánicos ( 1.5-3 eV)
- Síntesis
- Caracterización los compuestos obtenidos por técnicas espectroscópicas de RMN de  $^1\text{H}$ , UV-vis, FT-IR o espectrometría de masas por IE o FAB<sup>+</sup>
- Caracterización óptica (UVvis en solución y película de los compuestos sintetizados.
- Obtención de películas con y sin PC<sub>61</sub>BM para su análisis de UV-Vis de al menos dos de las estructuras propuestas.
- Fabricación de dispositivos orgánicos fotovoltaicos mediante arreglos BHJ
- Obtención de curvas J-V para distintas relaciones Donador:Aceptor

# Capítulo III Desarrollo Experimental

## 2.1 Equipos y reactivos

### 2.1.2 Reactivos

Todos los reactivos fueron de la marca Aldrich y se emplearon tal como se recibieron, los disolventes se destilaron y secaron de acuerdo a los métodos descritos en la literatura.

Tabla 1. Disolventes usados en síntesis

DISOLVENTES		
Nombre	Distribuidor	Pureza (%)
Tolueno	Karal	99.5
Clorobenceno	Karal	99.5
Cloroformo	Karal	99.5
Metanol	Karal	99.8
Etanol	AZ	96
Acetato de etilo	Karal	99.5
Hexano	Golden Bell	A.C.S
Acetona	Karal	99.5
Dimetilacetamida	Sigma-Aldrich	99.5

Tabla 2. Reactivos usados en síntesis

REACTIVOS	
Nombre	Distribuidor
hidroquinona	Sigma-Aldrich
bromododecano	Sigma-Aldrich
2,5-tiofeendicarboxaldehido	Sigma-Aldrich
6-bromo-2-metiqui	Sigma-Aldrich
ácido-4-(difenilamino)fenilborónico	Sigma-Aldrich
4-bromofenilacetoneitrilo	Sigma-Aldrich
ido-2,7-borónico-9,9-dioctilfluoreno	Sigma-Aldrich
2-tiofencarboxaldehido	Sigma-Aldrich
4-bromo-trifenilamino	Sigma-Aldrich
ácido-2-tienilborónico	Sigma-Aldrich
2-bromo-5-tiofencarboxaldehido	Sigma-Aldrich
malonitrilo	Sigma-Aldrich

### 2.1.3 Equipo

La determinación del punto de fusión de los oligómeros se realizó empleando un fusiómetro digital A1 9000 Electrothermal. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón ( $^1\text{H}$ ) fueron obtenidos en un espectrómetro Jeol de 400 MHz y un Agilents Varian de 400 Mz, usando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente y TMS como referencia. Los espectros de absorción UV-Vis fueron obtenidos tanto en película como solución, usando un equipo Perkin Elmer Lambda 9000 haciendo barridos de 300 a 800 nm, empleando celdas de cuarzo de 1mm y sustratos de vidrio. Las reacciones catalizadas por paladio fueron realizadas empleando un reactor de Microondas del tipo CEM Discover SP.

## 2.2 Diagrama de Flujo de la Metodología General

En esta sección se describe la metodología empleada en la simulación (cálculos teóricos DFT) de una serie de moléculas que conteniendo segmentos de tipo quinolina, tiofeno, nitrilo y trifenilamino. De igual forma, se describen los equipos, técnicas y reactivos empleados para la síntesis, caracterización química, óptica y eléctrica tanto de los compuestos sintetizados y como de los dispositivos fabricados.

A continuación se muestra un Diagrama de Flujo de la Metodología General (Figura 20) que se siguió en el desarrollo de la tesis, considerando las distintas etapas planteadas dentro de los objetivos y metas propuestas.

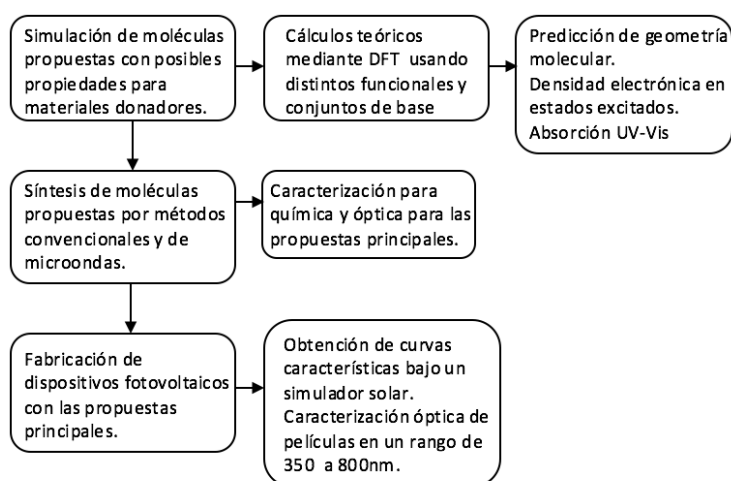


Figura 19 Esquema de la metodología seguida



## 2.3 Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos fueron realizados empleando distintos paquetes computacionales como Chemdraw, Chemcraft, Gaussview 05, Gaussian 09 y Avogadro. De forma general, se utilizaron modelos teóricos de mecánica molecular y algunos más complejos como del funcional de la densidad (DFT) utilizando un funcional B3LYP y un conjunto de base 6-311G(21). Dichos parámetros son ampliamente usados para el estudio de materiales electrónicos debido a que predicen geometrías muy confiables. La secuencia de cálculos realizados fue la siguiente:

- 1) Optimización geométrica en Avogadro usando modelos de mecánica molecular (UFF y MMFF)
- 2) Optimización geométrica usando modelos DFT y cálculos de frecuencia en G09
- 3) Análisis de frecuencias imaginarias (0 para estados basales y estables, 1 para estados de transición, >1 para estructuras imaginarias o inestables.)
- 4) Transiciones electrónicas y absorción de UV- Vis mediante análisis TDDFT
- 5) Análisis de población y orbitales moleculares.

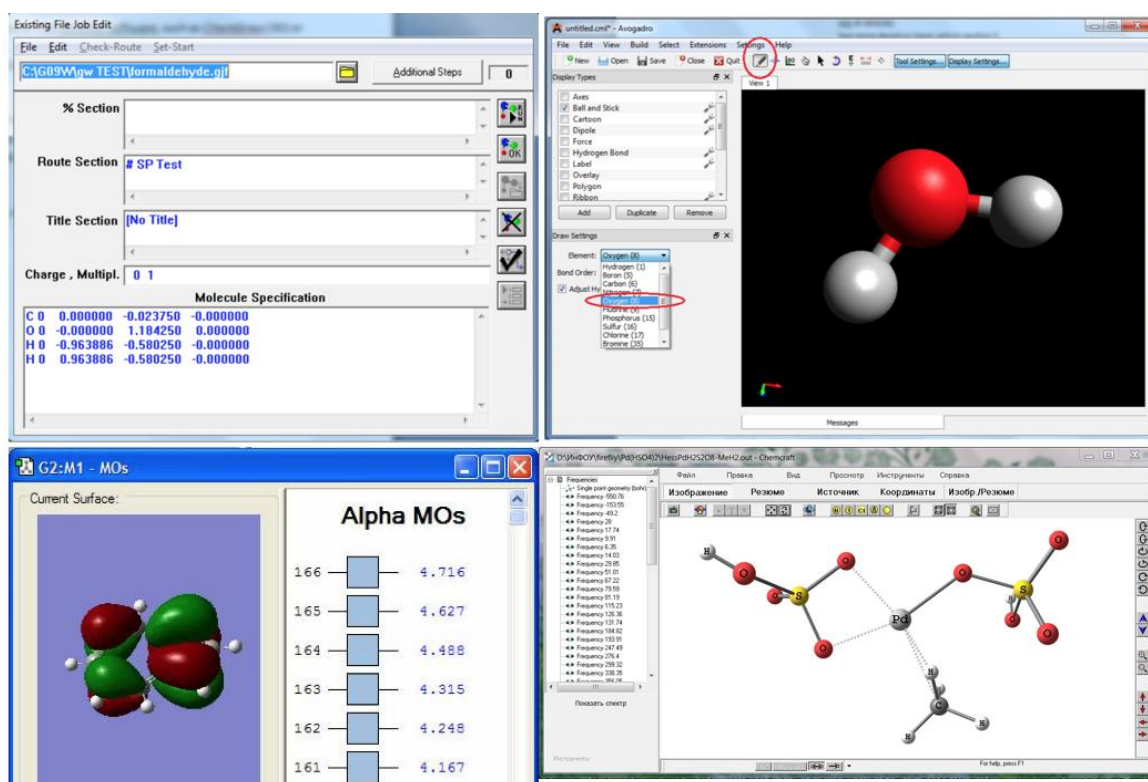


Figura 20 Paquetería computacional usada

## 2.4 Síntesis

En esta sección se explica la metodología empleada para la realización de las reacciones de condensación de Knoevenagel, acoplamientos catalizados por paladio del tipo Suzuki y arilaciones directas.

### 2.4.5 Síntesis de (2)

En un matraz de balón 250 mL, se disolvieron 5 g (0.0454 mol) de hidroquinona(**1**) en 20 mL de DMF. Posteriormente se añadieron 4.5 g (0.1136 mol) de NaOH y 24 g (23 mL, 0.0450 mol) de bromododecano. Se adaptó un refrigerante de rosario, una trampa de humedad y la reacción se dejó bajo calentamiento (120-130 °C y agitación por 24 H. Terminado este tiempo se adicionaron 50 mL de agua fría para precipitar el producto, el cual fue separado con ayuda de un embudo de tallo y papel filtro. El producto fue recristalizado en etanol tibio con agitación durante 30 min, se colocó en una tina de plástico con hielo y se filtró nuevamente realizando lavados con etanol frío hasta observar un líquido filtrado incoloro. Se obtuvieron 25.7 g (62.9%) de hojuelas blancas de 1,4-bis(dodecanoxi)benceno (**2**) con un punto de fusión de 73-75 °C. **RMN <sup>1</sup>H** (400Mhz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) 6.82(s,4H,Ar), 3.90 (t,4H,-CH<sub>2</sub>-α-O-), 1.76(q,4H-CH<sub>2</sub>-β-O-), 1.45(q,4H-CH<sub>2</sub>-γ-O-), 1.28(s,32H,-CH<sub>2</sub>-), 0.9(t,6H-CH<sub>3</sub>)

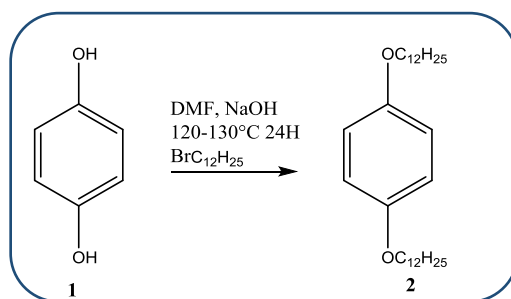
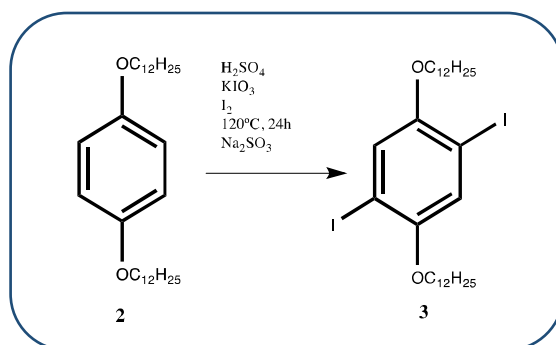


Figura 21. Esquema de reacción para fragmento (2)

### 2.4.6 Síntesis de (3)

En un matraz de 250 mL se colocaron 23 mL de ácido acético, 1.5 mL de agua, 0.25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2.5 g (0.0052 mol) del compuesto (2), 0.45 g de  $\text{KIO}_3$  ( $2.2 \times 10^{-3}$  mol) y 1.42 g de  $\text{I}_2$  (0.005 mol). Se adaptó un refrigerante y trampa para burbujear los vapores de yoduro de hidrógeno en agua. La mezcla de reacción se mantuvo a  $120^\circ\text{C}$  por 24 h. Finalizado el tiempo se dejó alcanzar temperatura ambiente y se añadió una solución de sulfito de sodio al 20% hasta obtener un cambio de color de café a amarillo. El producto de reacción fue precipitado en agua, filtrado y recristalizado en una mezcla de hexano: diclorometano 8:2. Obteniendo 2.3 g de hojuelas blancas de 1,4 bis(dodecanoxi)-2,5-diiodobenceno (3) con un punto de fusión de  $68\text{-}70^\circ\text{C}$ . **RMN  $^1\text{H}$**  (400Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) 7.17(s,2H,Ar), 3.92 (t,4H,- $\text{CH}_2$ - $\alpha$ -O-), 1.79(q,4H- $\text{CH}_2$ - $\beta$ -O-), 1.49(q,4H- $\text{CH}_2$ - $\gamma$ -O-), 1.27(s,32H,- $\text{CH}_2$ -), 0.88(t,6H- $\text{CH}_3$ )



**Figura 22.** Esquema de reacción para fragmento (3)

## 2.4.7 Síntesis de (4)

En un matraz de 50 ml se colocaron 0.100 g de 6-bromo-2metilquinolina ( $4.5 \times 10^{-4}$  mol), 0.075 g de 2,5-tiofendicarboxaldehido ( $5.40 \times 10^{-4}$  mol) y 3 mL de anhídrido acético. Se adaptó un refrigerante y se mantuvo a reflujo durante 5 h. Finalizado el tiempo de reacción de agregaron 50 ml de agua fría de dejó precipitar el producto por 10 minutos. El producto fue filtrado a vacío y lavado consecutivamente con agua metanol y etanol frío hasta eliminar el ácido acético. Obteniendo 142 mg (92%) de un polvo amarillo. **RMN  $^1\text{H}$**  (400Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) 8.06-7.28(M,10H,Ar), 9.91(s,1H, CHO)

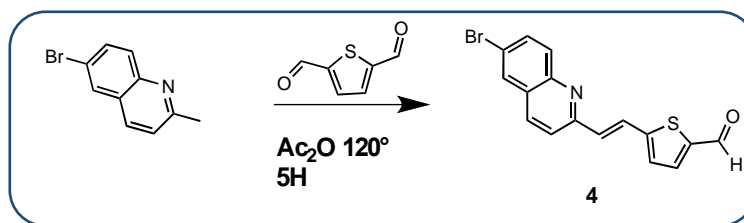


Figura 23. Esquema de reacción para fragmento (4)

## 2.4.8 Síntesis de (5)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.050 g de (4)  $1.4 \times 10^{-4}$  mol, 0.050 g del ácido 4-(difenilamino)fenilborónico ( $1.74 \times 10^{-4}$  mol), 0.061 g de de piruvato de potasio ( $4.35 \times 10^{-4}$  mol), 0.002 g de TTP paladio (0) como catalizador. Se adaptó un refrigerante al matraz y se purgaron 1.5 mL de dimetilacetamida con un globo de nitrógeno. El sistema de reacción fue purgado de la misma forma y el disolvente añadido para hacer reaccionar por microondas a 100 W y 110°C durante 70 min. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado en etanol frío y mantenido en refrigeración por 1 h para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y hexano frío para eliminar la base y la trifenilamina sin reaccionar. El producto obtenido fueron 0.068 g (93%) cristales con forma de aguja color amarillo brillante (5) **RMN  $^1\text{H}$**  (400Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm) 9.91(s,1H, CHO), 8.06-7.28(M,24H,Ar)

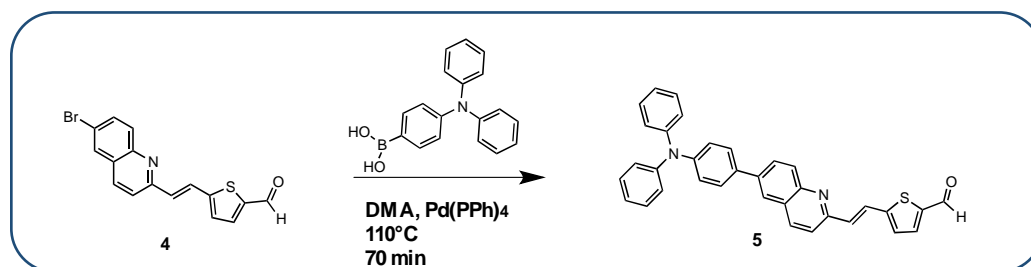
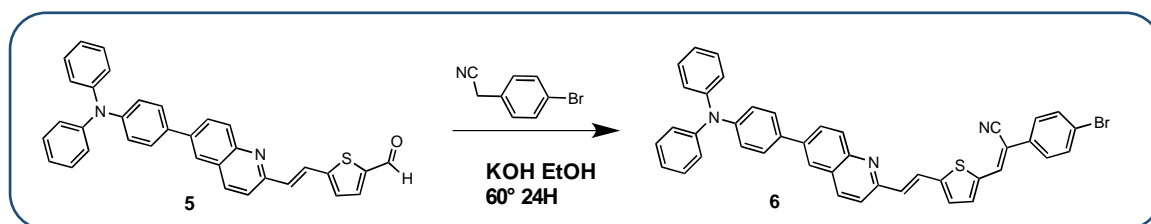


Figura 24. Esquema de reacción para fragmento (5)

### 2.4.9 Síntesis de (6)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.030 g ( $5.8 \times 10^{-5}$  mol) de **(5)**, 0.010 g ( $5.1 \times 10^{-5}$  mol) de 4-bromofenilacetnitrilo, 1 mL de etanol y 10 gotas de una solución etanólica de KOH al 10%. El matraz fue cerrado con un tapón de goma se dejó reaccionar bajo agitación intensa durante 24 h a 60°C. Finalizado el tiempo de reacción el matraz se mantuvo en refrigeración durante 1 hora para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y hexano fríos obteniendo 0.037 g (95%) de cristales naranja brillante. **RMN <sup>1</sup>H** (400Mhz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) 8.17-7.05 (M,28H,Ar)



**Figura 25.** Esquema de reacción para fragmento (6)

## 2.4.10 Síntesis de OSO1

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.100 g ( $1.45 \times 10^{-4}$  mol) del compuesto **(6)**, 0.038 g ( $6.59 \times 10^{-5}$  mol) de ácido 2,7-borónico-9,9-didocilfluoreno, 0.060 g ( $4.35 \times 10^{-4}$  mol) de piruvato de potasio y 0.002 g de TTP paladio (0) como catalizador. Se adaptó un refrigerante al matraz y se purgaron 1.5 mL de dimetilacetamida con un globo de nitrógeno. El sistema de reacción fue purgado de la misma forma y el disolvente añadido para hacer reaccionar por microondas a 100 W y 110°C durante 70 min. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado en etanol frío y mantenido en refrigeración por 1 h para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y acetona fríos para eliminar la base y el fragmento asimétrico sin reaccionar. La solución de lavados con acetona fue mantenida en refrigeración durante 24 h y el producto precipitado fue filtrado lavado y recuperado obtenido un total de 0.081 g (72%) de un polvo rojo opaco **(5)** RMN  $^1\text{H}$  (400Mhz,  $\text{CDCl}_3$ )

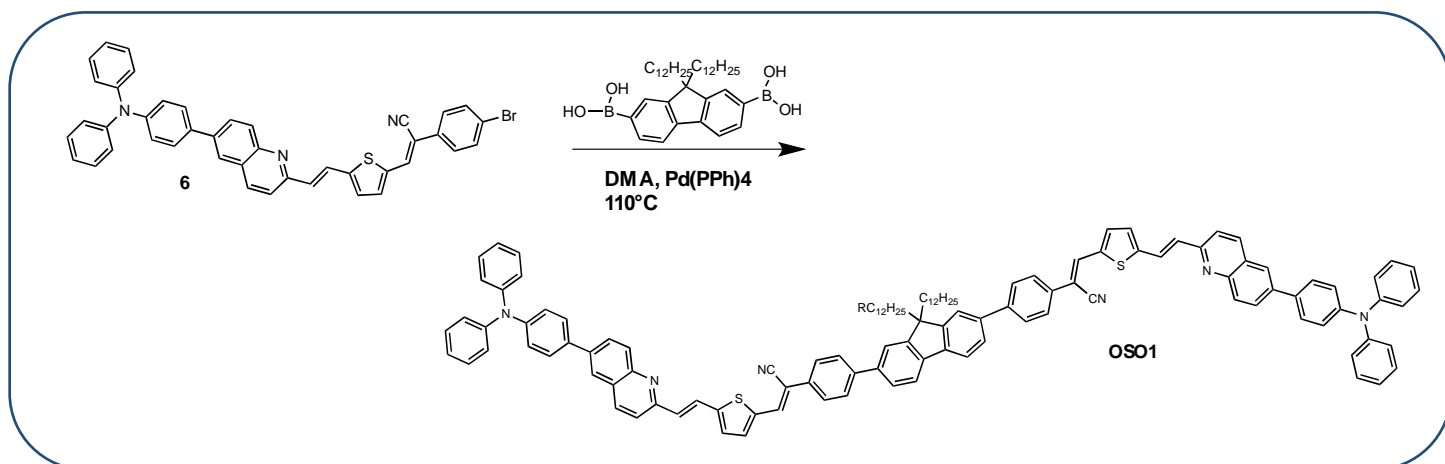


Figura 26. Esquema de reacción para OSO1

### 2.4.11 Síntesis de (7)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.030 g ( $2.67 \times 10^{-4}$  mol) de tiofen-2-carbaldehído, 0.052 g ( $2.67 \times 10^{-4}$  mol) de 4-bromofenilacetnitrilo, 1 mL de etanol y 10 gotas de una solución etanólica de KOH al 10%. El matraz fue cerrado con un tapón de goma y se dejó reaccionar bajo agitación intensa durante 24 h a 60°C. Finalizado el tiempo de reacción el matraz se mantuvo en refrigeración durante 1 hora para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y hexano fríos obteniendo 0.070 g (91%) de un polvo naranja opaco. Los productos de reacción fueron identificados mediante placa cromatográfica y utilizados en los siguientes pasos.

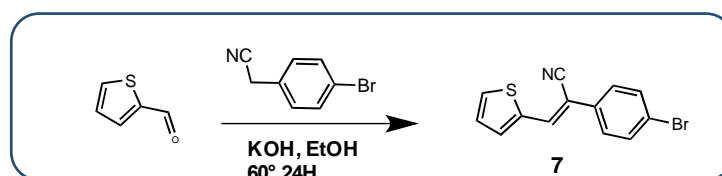


Figura 27. Esquema general para fragmento (7)

### 2.4.12 Síntesis de (8)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.100 g ( $3.44 \times 10^{-4}$  mol) del compuesto (7), 0.092 g ( $1.56 \times 10^{-4}$  mol) de ácido 2,7-borónico-9,9-didocilfluoreno, 0.060 g ( $4.35 \times 10^{-4}$  mol) de piruvato de potasio y 0.002 g de TTP paladio (0) como catalizador. Se adaptó un refrigerante al matraz y se purgaron 1.5 mL de dimetilacetamida con un globo de nitrógeno. El sistema de reacción fue purgado de la misma forma y el disolvente añadido para hacer reaccionar por microondas a 100 W y 110°C durante 70 min. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado en etanol frío y mantenido en refrigeración por 1 h para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y acetona fríos para eliminar la base y el fragmento asimétrico sin reaccionar. La solución de lavados con acetona fue mantenida en refrigeración durante 24 h y el producto precipitado fue filtrado lavado y recuperado obtenido un total de 0.107 g (75%) de un polvo café opaco. Los productos de reacción fueron identificados mediante placa cromatográfica y utilizados en los siguientes pasos.

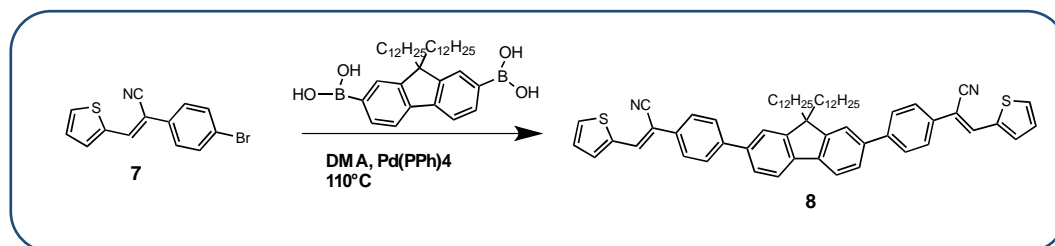


Figura 28 . Esquema general para fragmento (8)

### 2.4.13 Síntesis de (OSO2)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.100 g ( $1.08 \times 10^{-4}$  mol) del compuesto **(8)**, 0.087 g ( $2.71 \times 10^{-4}$  mol) de 4-bromotrifetilamina, 0.060 g ( $4.35 \times 10^{-4}$  mol) de piruvato de potasio y 0.002 g de acetato de paladio (0) como catalizador. Se adaptó un refrigerante al matraz y se purgaron 1.5 mL de dimetilacetamida con un globo de nitrógeno. El sistema de reacción fue purgado de la misma forma y el disolvente añadido para hacer reaccionar por microondas a 100 W y 110°C durante 70 min. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado en etanol frío y mantenido en refrigeración por 1 h para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y acetona fríos para eliminar la base y el fragmento asimétrico sin reaccionar. Obtenido un total de 0.106 g (70%) de un polvo rojo opaco.

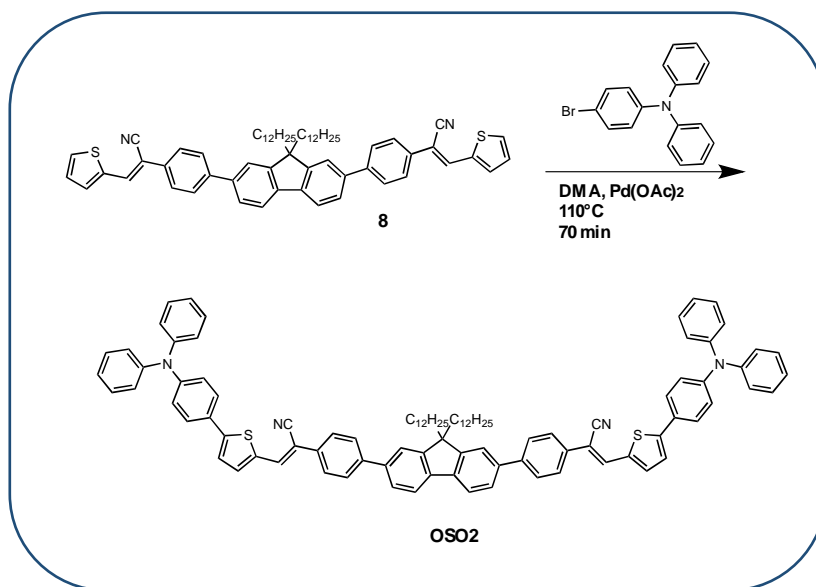


Figura 29 . Esquema general para (OSO2)



#### 2.4.14 Síntesis (9)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.100 g ( $1.49 \times 10^{-4}$  mol) del compuesto **(a)**, 0.112 g ( $3.278 \times 10^{-4}$  mol) de **(4)**, 0.060 g ( $4.35 \times 10^{-4}$  mol) de piruvato de potasio y 0.002 g de acetato de paladio como catalizador. Se adaptó un refrigerante al matraz y se purgaron 1.5 mL de dimetilacetamida con un globo de nitrógeno. El sistema de reacción fue purgado de la misma forma y el disolvente añadido para hacer reaccionar por microondas a 100 W y 110°C durante 40 min. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado en etanol frío y mantenido en refrigeración por 1 h para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y acetona fríos para eliminar la base y el fragmento asimétrico sin reaccionar. Obtenido un total de 0.112 g (70%) de un polvo café opaco **(9)**. Los productos de reacción fueron identificados mediante placa cromatográfica y utilizados en los siguientes pasos.

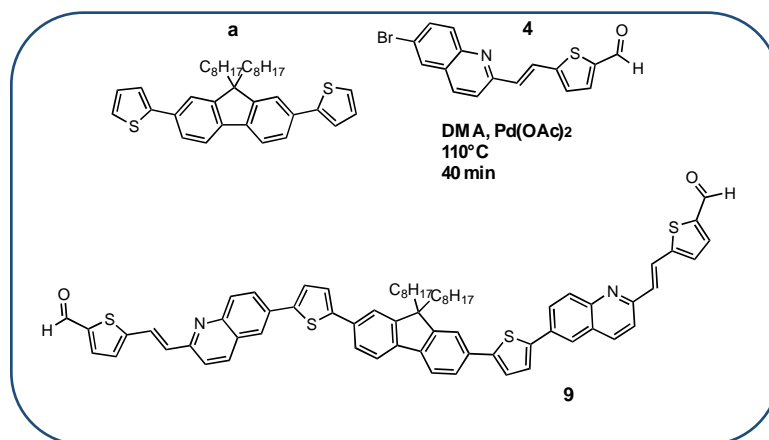


Figura 30 . Esquema general para fragmento (9)

### 2.4.15 Síntesis de (OSO3)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.050 g ( $4.62 \times 10^{-5}$  mol) de (**9**), 0.006 g ( $1.01 \times 10^{-4}$  mol) de malonitrilo, 1 mL de etanol y 10 gotas de una solución etanólica de KOH al 10%. El matraz fue cerrado con un tapón de goma y se dejó reaccionar bajo agitación intensa durante 24 h a 60°C. Finalizado el tiempo de reacción el matraz se mantuvo en refrigeración durante 1 hora para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol, hexano y acetona fríos con el fin de remover materia prima. Obteniendo 0.042 g (82%) de un polvo naranja opaco.

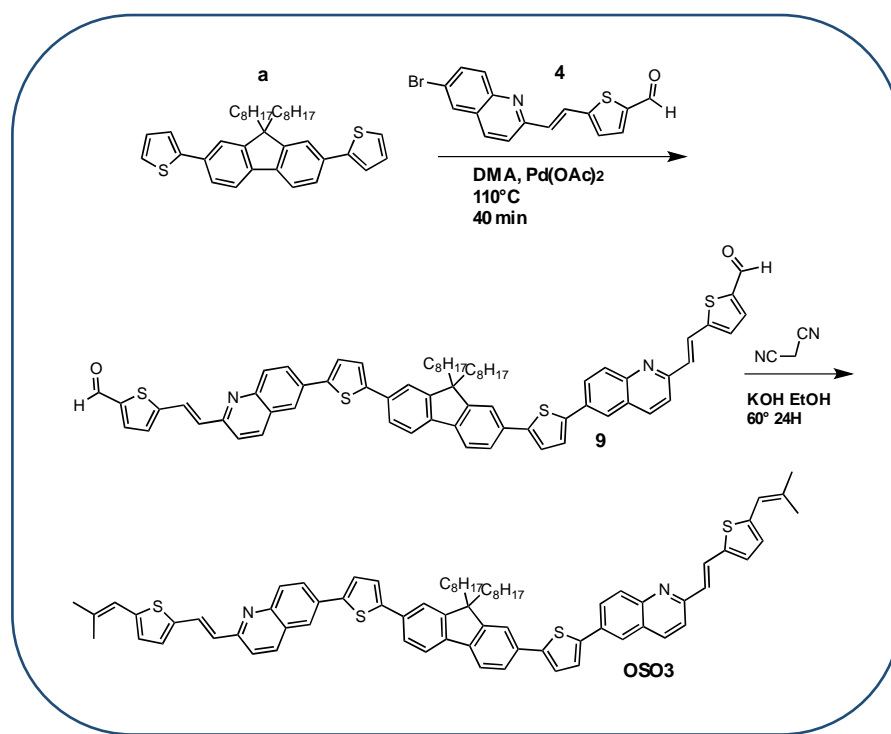


Figura 31 Esquema general para (OSO3)

### 2.4.16 Síntesis (10)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.100 g ( $1.43 \times 10^{-4}$  mol) del compuesto **(3)**, 0.040 g ( $3.14 \times 10^{-4}$  mol) de **(b)**, 0.060 g ( $4.35 \times 10^{-4}$  mol) de piruvato de potasio y 0.002 g de TTP paladio como catalizador. Se adaptó un refrigerante al matraz y se purgaron 1.5 mL de dimetilacetamida con un globo de nitrógeno. El sistema de reacción fue purgado de la misma forma y el disolvente añadido para hacer reaccionar por microondas a 100 W y 110°C durante 70 min. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado en etanol frío y mantenido en refrigeración por 1 h para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y acetona fríos para eliminar la base y el fragmento asimétrico sin reaccionar. La solución de lavados con acetona fue mantenida en refrigeración durante 24 h y el producto precipitado fue filtrado lavado y recuperado obtenido un total de 0.68 g (78%) de un polvo verde intenso.

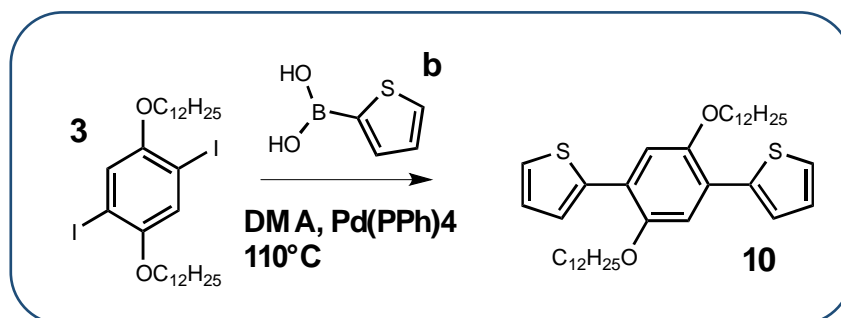


Figura 32. Esquema general para fragmento (10)

### 2.4.17 Síntesis (11)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.100 g ( $1.63 \times 10^{-4}$  mol) del compuesto **(10)**, 0.068 g ( $3.60 \times 10^{-4}$  mol) de 5-bromo-2-tiofencarboxaldehido, 0.060 g ( $4.35 \times 10^{-4}$  mol) de piruvato de potasio y 0.002 g de acetato de paladio como catalizador. Se adaptó un refrigerante al matraz y se purgaron 1.5 mL de dimetilacetamida con un globo de nitrógeno. El sistema de reacción fue purgado de la misma forma y el disolvente añadido para hacer reaccionar por microondas a 100 W y 110°C durante 40 min. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado en etanol frío y mantenido en refrigeración por 1 h para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y acetona fríos para eliminar la base y el fragmento asimétrico sin reaccionar. Obtenido un total de 0.90 g (67%) de un polvo naranja opaco.

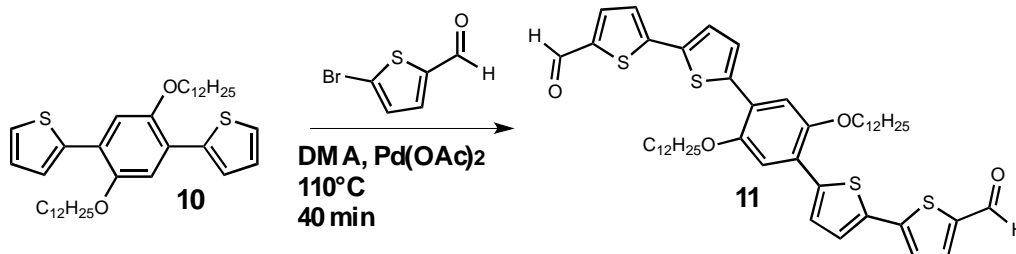


Figura 33 . Esquema general para fragmento (11)

### 2.4.18 Síntesis de OSO4

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.050 g ( $6.04 \times 10^{-5}$  mol) de **(9)**, 0.008 g ( $1.32 \times 10^{-4}$  mol) de malonitrilo, 1 mL de etanol y 10 gotas de una solución etanólica de KOH al 10%. El matraz fue cerrado con un tapón de goma y se dejó reaccionar bajo agitación intensa durante 24 h a 60°C. Finalizado el tiempo de reacción el matraz se mantuvo en refrigeración durante 1 hora para

finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol, hexano y acetona fríos con el fin de remover materia prima. Obteniendo 0.044 g (80%) de un polvo gris.

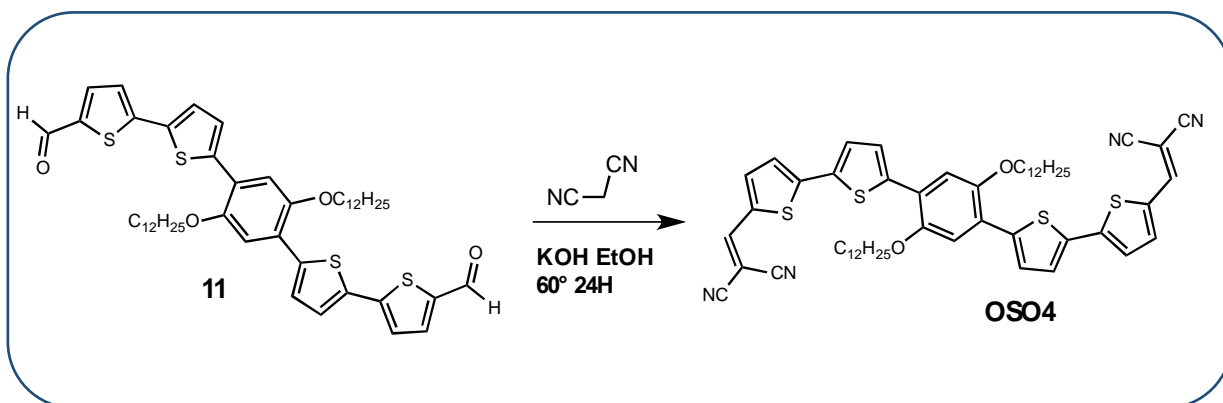


Figura 34. Esquema general para (OSO4)

#### 2.4.19 Síntesis (12)

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.100 g ( $1.63 \times 10^{-4}$  mol) del compuesto (**10**), 0.123 g ( $3.60 \times 10^{-4}$  mol) de (**4**), 0.060 g ( $4.35 \times 10^{-4}$  mol) de piruvato de potasio y 0.002 g de acetato de paladio como catalizador. Se adaptó un refrigerante al matraz y se purgaron 1.5 mL de

dimetilacetamida con un globo de nitrógeno. El sistema de reacción fue purgado de la misma forma y el disolvente añadido para hacer reaccionar por microondas a 100 W y 110°C durante 40 min. Finalizado el tiempo de reacción el producto fue precipitado en etanol frío y mantenido en refrigeración por 1 h para finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol y acetona fríos para eliminar la base y el fragmento asimétrico sin reaccionar. Obtenido un total de 0.140 g (76%) de un polvo naranja opaco.

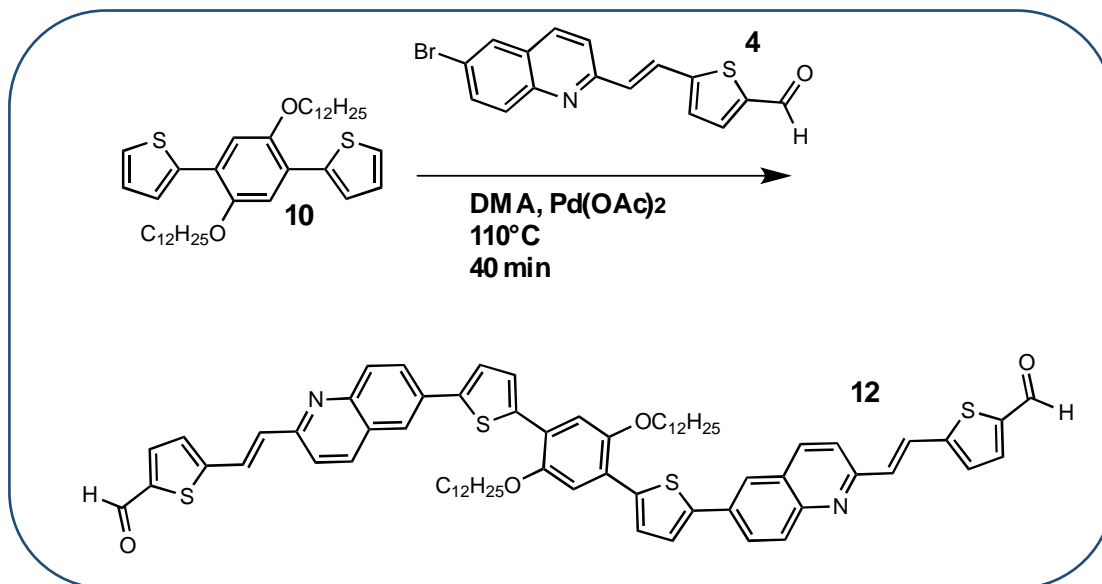


Figura 35. Esquema general para fragmento (12)

#### 2.4.20 Síntesis OSO5

En un matraz de 25 mL se colocaron 0.050 g ( $4.39 \times 10^{-5}$  mol) de (12), 0.006 g ( $9.66 \times 10^{-5}$  mol) de malonitrilo, 1 mL de etanol y 10 gotas de una solución etanólica de KOH al 10%. El matraz fue cerrado con un tapón de goma y se dejó reaccionar bajo agitación intensa durante 24 h a 60°C. Finalizado el tiempo de reacción el matraz se mantuvo en refrigeración durante 1 hora para

finalmente ser filtrado y lavado con agua, metanol, etanol, hexano y acetona fríos con el fin de remover materia prima. Obteniendo 0.047 g (87%) de un polvo gris.

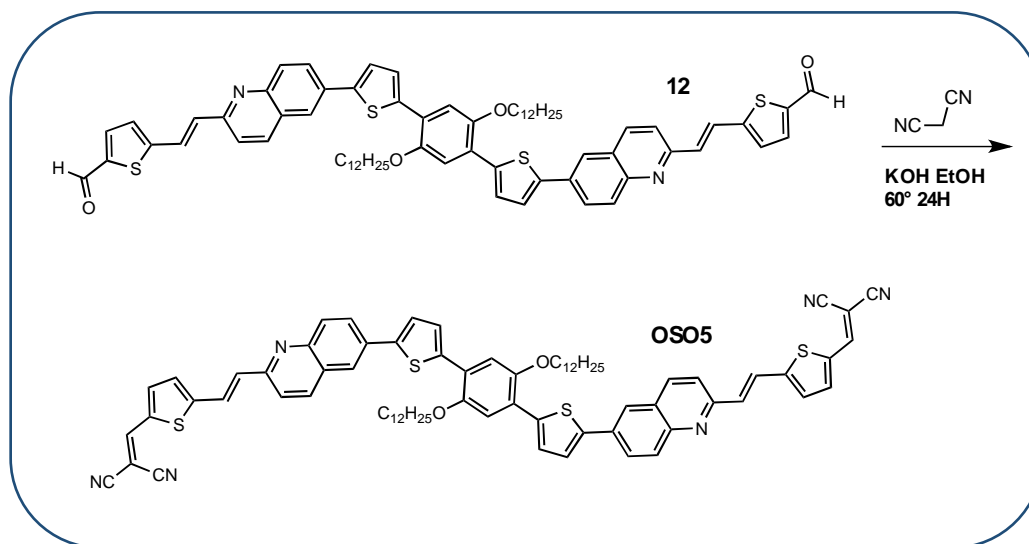


Figura 36 . Esquema general para fragmento (OSO5)

## 2.5 Caracterización óptica y electrónica de moléculas pequeñas

La caracterización de nuevos materiales donadores es un factor de vital importancia. Esta debe poder establecer una buena relación entre las propiedades y estructuras capaces de ser

explotadas en la fabricación de dispositivos OPVs. Las mediciones ópticas proveen información esencial acerca de las propiedades electrónicas, las cuales pueden ser usadas como evidencia de procesos de transferencia de electrones dentro del material. Los band-gap ópticos pueden ser estimados del punto de partida en bandas de absorción. De igual forma, los niveles HOMO-LUMO pueden ser evaluados mediante voltametría cíclica. Todos estos métodos permiten la evaluación de nuevos materiales cuyas propiedades puedan ser prometedoras para dispositivos OPVs.

Las curvas corriente voltaje (J-V) representan un método importante y directo para la caracterización de dispositivos OPVs. Con ellas se puede relacionar la calidad del dispositivo fabricado con las características intrínsecas del donador y aceptor ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF, grosor, morfología etc.) Finalmente, la observación de todos estos parámetros permite determinar el uso de semiconductores adecuados, disolventes, métodos de procesamiento, grosores adecuados, tratamientos térmicos, entre otros.

### **2.5.1 Caracterización óptica en solución y película**

Con el objetivo de tener resultados cercanos al comportamiento de los dispositivos, las mediciones se realizaron en película y solución. De igual forma se efectuaron mediciones con mezclas donador aceptor, de forma que se pudiera evaluar el desplazamiento de sus bandas en el espectro electromagnético bajo la presencia de PC<sub>61</sub>BM. Como disolvente se decidió usar clorobenceno debido a que es el disolvente común en los procesos de fabricación de dispositivos OPVs por spin coating.

Los espectros de UV- Vis fueron obtenidos se preparando soluciones de  $1 \times 10^{-4} M$  de OSO1 y OSO2 en clorobenceno y se depositaron 70  $\mu L$  con ayuda de un spin coater en sustratos de vidrio de 3x3 cm a 3000rpm con 1000rpm/s durante 50 s. Las películas obtenidas se colocaron a un tratamiento térmico durante 10 min a 100°C para finalmente ser medidas en un espectrofotómetro PERKINELMER LAMBDA 900 un rango de 350 a 800 nm. Las mediciones en solución se realizaron usando las mismas soluciones en celdas de vidrio de 1mm. Se ha demostrado que el uso de espectroscopía de UV-Vis es una técnica fácil y directa para estimar las energías de band gap en películas delgadas de materiales semiconductores  $\pi$  conjugados. Para el caso de dispositivos orgánicos fotovoltaicos, se ha encontrado una muy buena correlación entre los valores estimados y experimentales por otras técnicas en materiales derivados de trifenilamino.(19)

### **2.5.2 Determinación de la brecha energética óptica ( Band gap óptico)**

El band gap óptico fue calculado usando el espectro de absorción en película y trazando una línea entre dos puntos del inicio de la curva. El valor de intersección en "x" fue usado la ecuación de Planck (ecuación 8).



$$E_{g_{opt}} = \frac{hc}{\lambda}$$

### Ecuación 7. Band-gap óptico

Donde:

$E_{g_{opt}}$  → Brecha energética en electronvolts (eV) entre la banda de conducción (LUMO) y la banda de valencia (HOMO)

$h$  → Constante de Planck (eV\*s) que equivale a  $4.14 \times 10^{-15} \text{ eV}$ .

$c$  → Velocidad de la luz en el vacío  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ .

$\lambda$  → Longitud de onda expresada en (nm).

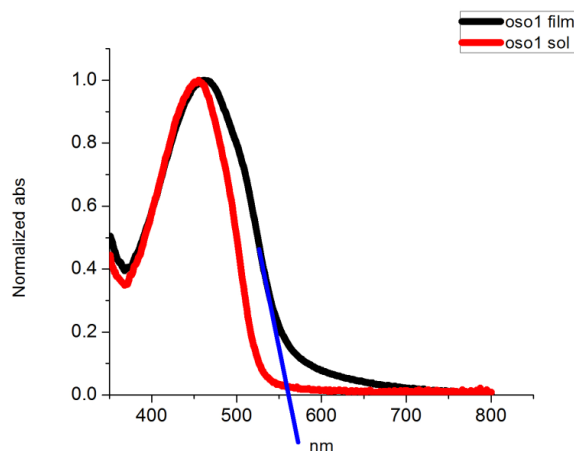


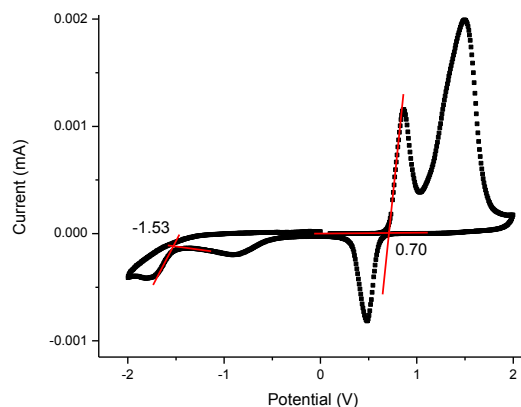
Figura 37. Pendiente usada para estimar band gap óptico en espectros de OSO1

### 2.5.3 Eléctrica (voltametría cíclica)

Para los semiconductores orgánicos, los niveles energéticos HOMO representan la energía requerida para extraer un electrón de la molécula, el cual es un proceso de oxidación. Mientras que el nivel energético LUMO representa la energía necesaria para inyectar un electrón a la molécula, implicando un proceso de reducción.(22) Estos procesos pueden ser medidos usando voltametría cíclica mediante la evaluación de sus potenciales de reducción ( $E_{red}$ ) y de oxidación ( $E_{ox}$ ). Como referencia suele usarse ferroceno para calcular los niveles HOMO, LUMO mediante la inclusión de su valor en la ecuación 9.

Para la obtención de las curvas se usó un electrodo de platino, un alambre de plata y una solución 0.1M de perclorato de tetrabutilamonio (TBAAP fueron usados como electrodo de trabajo

y contra electrodo respectivamente.  $\text{Ag}^+/\text{AgNO}_3$  fue usado como electrodo de referencia ( a temperatura ambiente) y calibrado contra un electrodo estándar de Hidrógeno usando Ferroceno/Ferrocenio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). El proceso fue llevado a cabo en una solucio de TBAP/MeCN bajo una atmosfera de nitrógeno a una taza de 50 mV/s.



**Figura 38.** Voltamperograma OSO1

$$E_{LUMO} = [-e(E_{red}) + 4.4] eV$$

$$E_{HOMO} = [-e(E_{ox}) + 4.4] eV$$

*Ecuación 8.* Band-gap electroquímico

## 2.6 Fabricación de dispositivos fotovoltaicos

La fabricación de los dispositivos OPVs se llevó a cabo en la forma de heterounión en volumen (BHJ) usando una arquitectura ITO/ PEDOT:PSS/Capa activa/PFN/FM. Como capa activa se utilizó P3HT:PC<sub>61</sub>BM(referencia), OSO1:PC<sub>61</sub>BM y OSO2:PC<sub>61</sub>BM. Los sustratos de ITO, capa colectora de Huecos (PEDOT:PSS), capa colectora de electrones (PFN) y cátodo metal de Field's (Field's metal) fueron adquiridos de forma comercial y en algunos casos se realizaron tratamientos posterior a usarlos.

### 2.6.1 Preparación de sustratos

La preparación de sustratos representa un factor de gran importancia para la fabricación de dispositivos OPVs. Distintos autores han reportado que el correcto tratamiento UV-Ozono y UV-plasma son métodos efectivos para remover impurezas a base de carbono. Por lo tanto,

cambiando las propiedades superficiales como la hidofilicidad así como cambios en la función de trabajo para mejorar sus propiedades como inyector de huecos.(23)

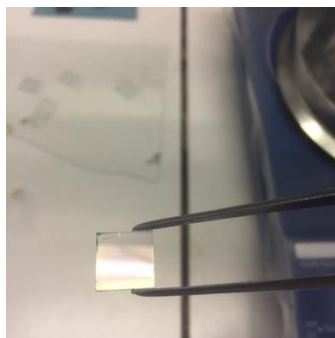
Se recortaron piezas de aproximadamente 12 x 12 mm y con la ayuda de un multímetro se identificaron y marcaron las caras opuestas al electrodo. Se realizó un lavado con jabón seguido de lavados ultrasónicos de agua, isopropanol, acetona, etanol, para después secar y limpiar bajo un flujo de aire a alta presión con el objetivo de remover partículas y contaminantes de la superficie. Finalmente se realizó un tratamiento de plasma para remover cualquier residuo orgánico mejorando la hidofilicidad de la superficie y para desgastar la capa de ITO aumentando el área superficial.



**Figura 39.** Sustratos marcados para identificar la superficie con ITO

### **2.6.2 Deposición de PEDOT:PSS**

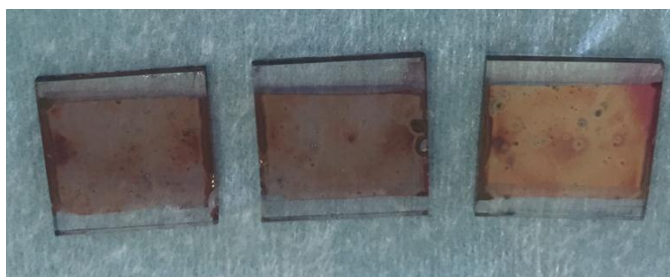
La solución de PEDOT:PSS fue agitada por un periodo de 1 h con el objetivo de homogenizar la solución y romper una porción de las partículas que se pudieran formar por agregación. Finalizado este paso se procedió a filtrar la solución con ayuda de algodón y papel filtro dentro de una pipeta Pasteur para eliminar aquellas partículas de tamaños menores. La solución fue introducida a un baño ultrasónico dentro de tubos de ensayo por 1 h para después depositar con ayuda de una micro pipeta 50  $\mu$ L por spin casting a una velocidad de 3000 rpm a una aceleración de 1000 rpm/s durante 50 s. Finalmente se limpió la sección contraria con un hisopo húmedo para finalmente hacer un tratamiento térmico de 150  $^{\circ}$ C por 15 min, cuyo objetivo es homogenizar la película de PEDOT:PSS y eliminar los residuos de agua atrapados en la película.



**Figura 40.** Sustrato con película de PEDOT:PSS

### 2.6.2 Capas cativas de referencia

Las capas activas de los dispositivos de referencia se realizó usando P3HT:PC<sub>61</sub>BM en una relación de 1:0.8. Se comenzó disolviendo el P3HT y PC<sub>61</sub>BM en clorobenceno de forma separada y agitando durante 3h a una temperatura de 65°C. Después se tomaron las alícuotas correspondientes para realizar una solución de 30mg/mL. Posteriormente se agitó durante 45 min a 60°C para finalmente depositar 50  $\mu$ L a 1000 rpm/s durante 50s y finalmente se realizó un tratamiento térmico a 150°C por 15 min.



**Figura 41.** Sustratos con capas activas P3HT:PCBM

### 2.6.3Deposición de PFN y Field's metal

Se preparó una solución de PFN en metanol y ácido acético para después depositar 50 $\mu$ L a 5000 rpm bajo 5000 rpm/s durante 40s, se colocó bajo tratamiento térmico a 80 °C por 15 min y finalizado este tiempo se adhirió un enmascarado plástico con patrones circulares de 0.03 y 0.07 mm<sup>2</sup>. Una vez adherida la mascarilla se colocaron los sustratos sobre una parrilla de calentamiento a 90°C para fundir sobre los patrones circulares hojuelas de Field's metal. Se golpearon ligeramente los sustratos aun calientes para eliminar burbujas entre la interfaz del cátodo y se dejó

alcanzar temperatura ambiente antes de remover una sección del enmascarado que permitiera alcanzar el ITO.

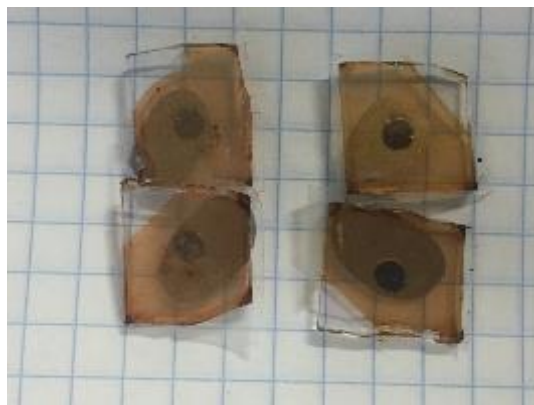


Figura 42 Dispositivos completos OSO1 (izquierda) y OSO2 (derecha)

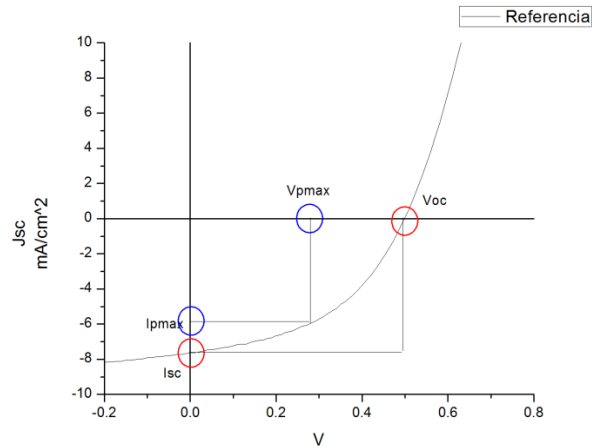
#### 2.6.4 Capas activas con moléculas OSO1 y OSO2

La preparación de sustratos y deposición de capas colectoras huecos, de electrones y deposición Field's metal se realizó de forma idéntica a la de los dispositivos con capas activas de referencia. De igual forma, se prepararon soluciones a base de OSO1, OSO2 y PC<sub>61</sub>BM usando el procedimiento anterior y se tomaron alícuotas para preparar relaciones 1:1, 1:2 y 1:3 de OSO1: PC<sub>61</sub>BM y OSO2 PC<sub>61</sub>BM a concentraciones de 34mg/mL. La deposición se llevó a cabo usando 50  $\mu$ L bajo 1500 rpm con una aceleración de 1000 rpm/s durante 50 s. Finalmente se utilizaron tratamientos térmicos de 120 y 150°C durante 10 min para evaluar el posible incremento en las películas fabricadas

### 2.6.5 Caracterización de dispositivos fotovoltaicos

#### 2.6.5.1 Caracterización eléctrica (obtención de curvas J-V y eficiencia)

Los dispositivos terminados fueron colocados en un soporte y sus curvas J-V fueron obtenidas bajo un simulador solar calibrado con un celda de referencia oriel a 100mW /cm<sup>2</sup> (condiciones AM1.5G) usando un multímetro keithley 2400. La adquisición de datos se realizó con un paquete computacional de la empresa LABVIEW, mediante el cual se registró su comportamiento en un rango de -0.3 V hasta 1 V en incrementos de 0.1V, posteriormente se calculó la densidad de corriente **Jsc** usando la los valores obtenids en cada punto y el área del dispositivo fabricado para producir una curva **Jsc vs V**.



**Figura 43.** Curva J-V con los parámetros mas importantes en un dispositivo

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} * V_{oc}} = \frac{I_{pmax} * V_{pmax}}{I_{sc} * V_{oc}}$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF * I_{sc} * V_{oc}}{P_{in}}$$

**Ecuación 9.** Factor de llenado y eficiencia de conversión

Finalmente, se identificaron los puntos de Vpmax, Ipmax, Jsc y Voc para calcular el factor de llenado lo que permitió obtener la eficiencia de conversión energética mediante las siguientes ecuaciones. (3)

**2.6.5.2 Caracterización de grosor en capas activas (AFM)**

La densidad de corriente de corto circuito (Jsc) es altamente dependiente en las propiedades de absorción del material donador y su band gap. Esta puede ser modificada alterando dicha brecha o por modificaciones estructurales como lo es el grosor de la capa activa. De la misma forma, el factor de llenado (FF) puede verse mejorado por un grosor adecuado, así como por la morfología de dicha capa. (24) La Microscopía de Fuerza Atómica es una herramienta de gran importancia para el análisis de los parámetros ya mencionados, no obstante, cabe mencionar que existen distintas herramientas que permiten la medición rápida de películas delgadas con gran precisión, como lo es el uso de perfilómetros.

Los grosores en películas fueron medidos haciendo cortes con una navaja al centro de la capa activa, posteriormente se hizo un barrido en microscopia de fuerza atómica (AFM) en cada canal formado y se obtuvo un promedio de las mediciones obtenidas.

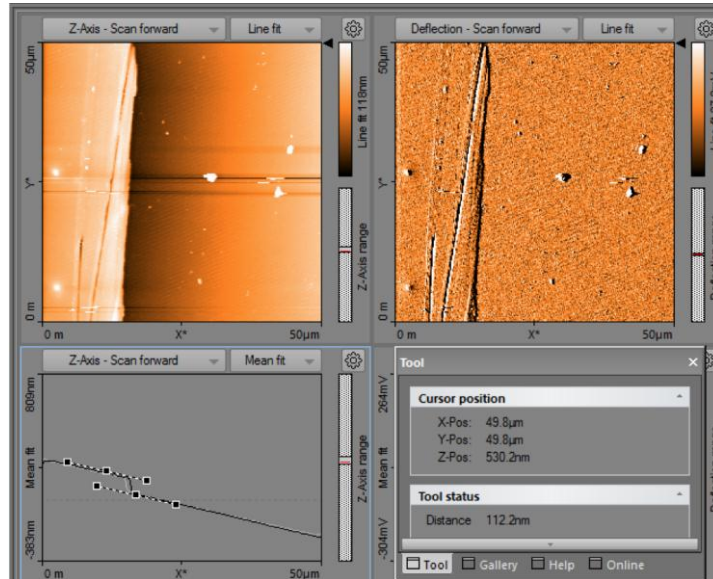


Figura 44. Micrografía OSO2

1. Whrle D, Meissner D. Organic Solar Cells. *Adv Mater* [Internet]. 1991;3(3):129–38.
2. International Energy Agency IEA. Solar Photovoltaic Energy. Technol Roadmap. 2014;60.
3. Scholz R. Organic Semiconductors. *Encycl Condens Matter Phys* [Internet]. 2005;6(8):206–21.
4. Minami N. Organic Solar Cells. Vol. 39, *Sen'i Gakkaishi*. 1983. P458-P464 p.
21. Costa JCS, Taveira RJS, Lima CFRAC, Mendes A, Santos LMNBF. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2016;58:51–60.
22. Leonat L, Sbârcea G, Brânzoi IV. Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials. *UPB Sci Bull, Ser B* [Internet]. 2013;75(3):111–8.
23. Sugiyama K, Ishii H, Ouchi Y, Seki K. Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies.pdf. *J Appl Phys*. 2000;87(1):295–8.
24. Cirpan A, Toppare L. Solar Energy Materials & Solar Cells Optimizing the organic solar cell efficiency : Role of the active layer thickness. 2013;113(January):100–5.



# Capítulo III Discusión de resultados

---

## 3.1 Resultados teóricos

### 3.1.1 Optimizaciones geométricas

Se realizaron optimizaciones geométricas con el fin de observar posible planaridad entre las estructuras propuestas y obtener los valores energéticos en los orbitales moleculares. Todos las cadenas  $C_{12}$  y  $C_8$  fueron reemplazadas por metilos con el objetivo de reducir los costos computacionales.

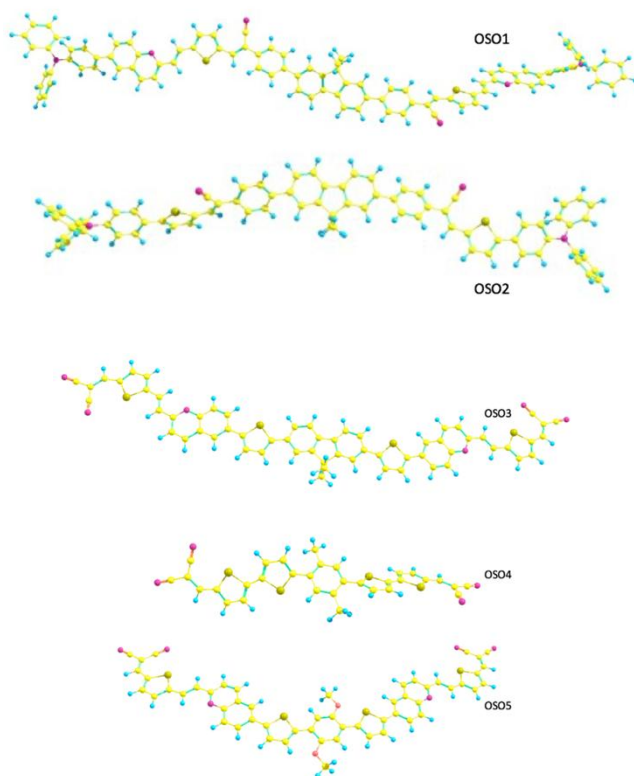


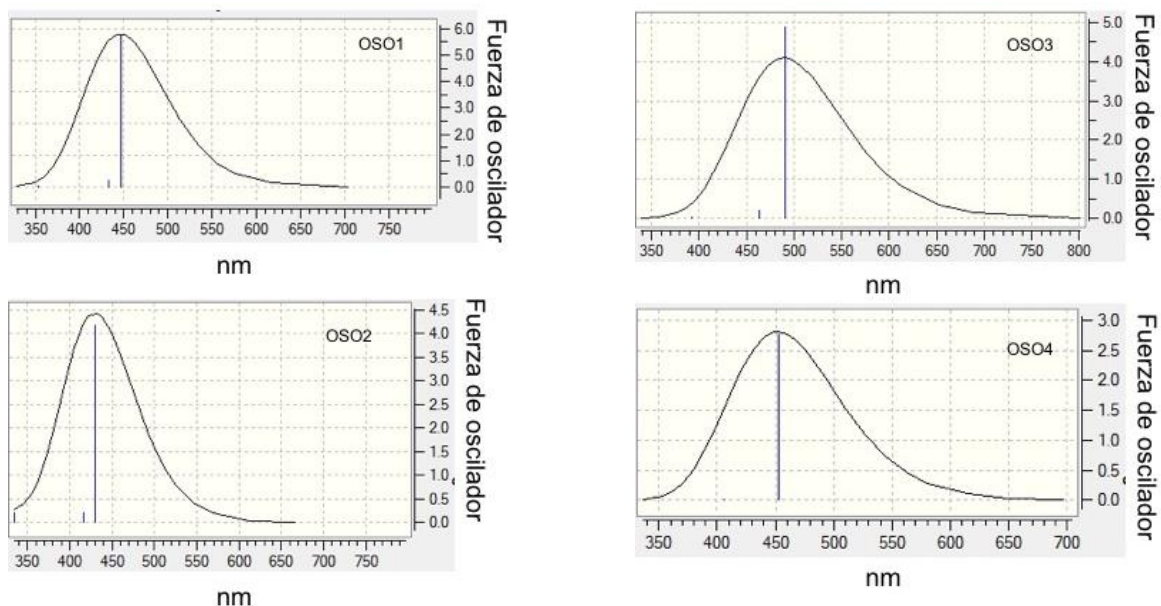
Figura 45. Geometrías optimizadas para OSO1, OSO2, OSO3, OSO4 y OSO5

De forma general, todos las estructuras presentaron formas planares cercanas a los centros y conformaciones fuera del plano cerca de los grupos trifenilamino. Para las moléculas con grupos nitrilo se observó una formación planar a lo largo de toda la cadena a excepción de OSO3. No obstante, cabe

recalcar que los resultados no toman en cuenta las posibles conformaciones con las cadenas alquílicas completas.

### 3.1.2 Propiedades ópticas mediante TD DFT

Se realizaron simulaciones UV-Vis mediante cálculos dependientes en tiempo (TD), usando un funcional y conjunto de base bhandhlyp/6-31\* estos se basan teorías del funcional de la densidad y obtienen la función de onda de los orbitales moleculares que oscilan entre estados basales y los primeros estados excitados. El objetivo principal fue el de observar un traslape correcto entre el espectro solar que se desea absorber y aquel de nuestras moléculas.



**Figura 46** Espectros teóricos de absorción para OSO1, OSO2, OSO3 y OSO4

Todos las moléculas fueron simuladas es estado gaseoso y las energías de los tres primeros tres estados excitados fueron obtenidas, así como su contribución molecular y fuerza de oscilador. Los espectros de UV-Vis se muestran en la Figura 47 y las características principales ya mencionadas se muestran en la tabla 3. Aunque se pudo observar una buena correlación entre los espectros de absorción experimentales y teóricos de OSO1 y OSO2 se cree que un estudio teórico más profundo podría cerrar la brecha existente entre ambos resultados. Simulaciones que tomen en cuenta un estado sólido e inclusive bajo la interacción de los disolventes usados para las mediciones de UV-Vis podrían ser una herramienta viable a futuro.

De la misma forma, la realización de estudios teóricos que tomen en cuenta el impedimento estérico de las cadenas alquílicas y su papel en el sistema Donador –Aceptor podrían ser de gran interés.

**Tabla 3** Resultados ópticos (teóricos)

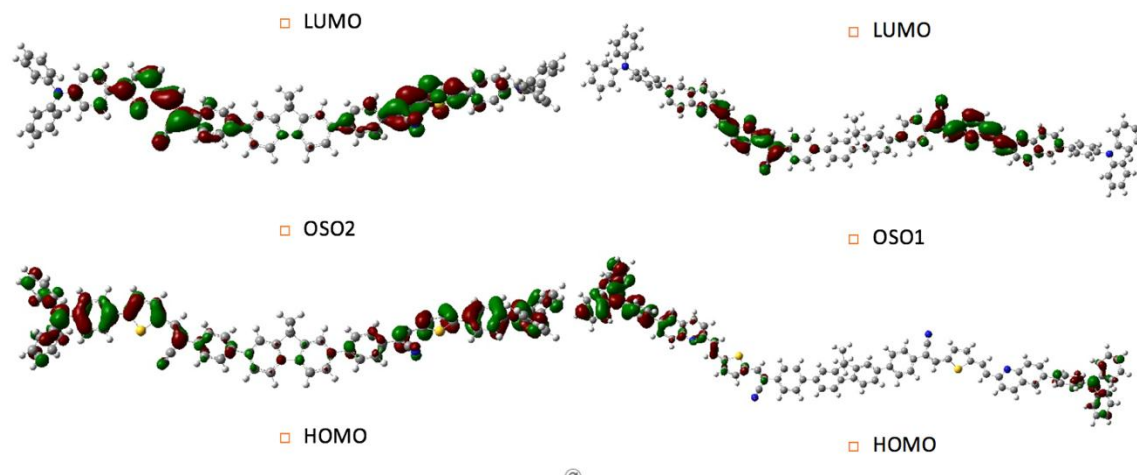
	Estado de excitación	eV	nm	f
OSO1	368-369	2.77	450	5.75
	368-370	2.86	432	0.23
	366-369	3.51	352	0.038
OSO2	287-290	2.88	430	4.19
	288-290	2.98	415	0.2035
	286-289	3.71	334	0.2118
OSO3	254-255	2.5	490	4.87
	254-256	2.67	463	0.21
	254-257	3.16	391	0.017
OSO4	151-152	2.74	452	2.77
	151-153	3.05	406	0.005
	150-152	3.78	327	0.003
OSO5	239-240	2.47	501	3.6
	239-241	2.7	458	0.86
	237-240	3.16	391	0.04

### 3.1.3 Densidad electrónica en estados excitados

Los análisis de población son una forma matemática de particionar la función de onda o densidad electrónica en cargas sobre el núcleo. En la realidad, los átomos tienen núcleos positivos rodeados de electrones con cargas negativas, no cargas parciales sobre cada átomo. No obstante, condensar densidades electrónicas y nucleares a cargas parciales permite el entendimiento de la distribución de densidad electrónica. Esta herramienta permite observar de forma artificial distintas características, tales como sitios susceptibles a ataques nucleofílicos o electrofílicos. Para el caso específico del estudio de donadores para aplicaciones en OPVs, permite observar la homogeneidad en un sistema conjugado y el correcto desplazamiento hacia sitios electroattractores en el estado excitado.

En la Figura 48 se puede observar el estudio de población usando un funcional y conjunto de base bhandhlyp/6-31\*, de forma general se puede observar una densidad electrónica más homogénea para la molécula OSO2 tanto en el nivel HOMO como en el nivel LUMO. (25) En ambos casos (OSO1, OSO2) es posible notar una mayor densidad en los grupos trifenilamino (TPA) y tiofeno en los niveles HOMO, esto es debido al carácter donador reportado para el TPA y la habilidad del tiofeno para funcionar como un puente conjugado que mejora el transporte de cargas intermoleculares. Aunque una de las expectativas era reducir el band gap de la molécula OSO1 mediante al aumento del sistema conjugado, es posible observar que el anillo de quinolina no contribuye en el movimiento de electrones en ninguno de los niveles energéticos. (26) Como resultado, se observaron band gaps menores para OSO2, así como una

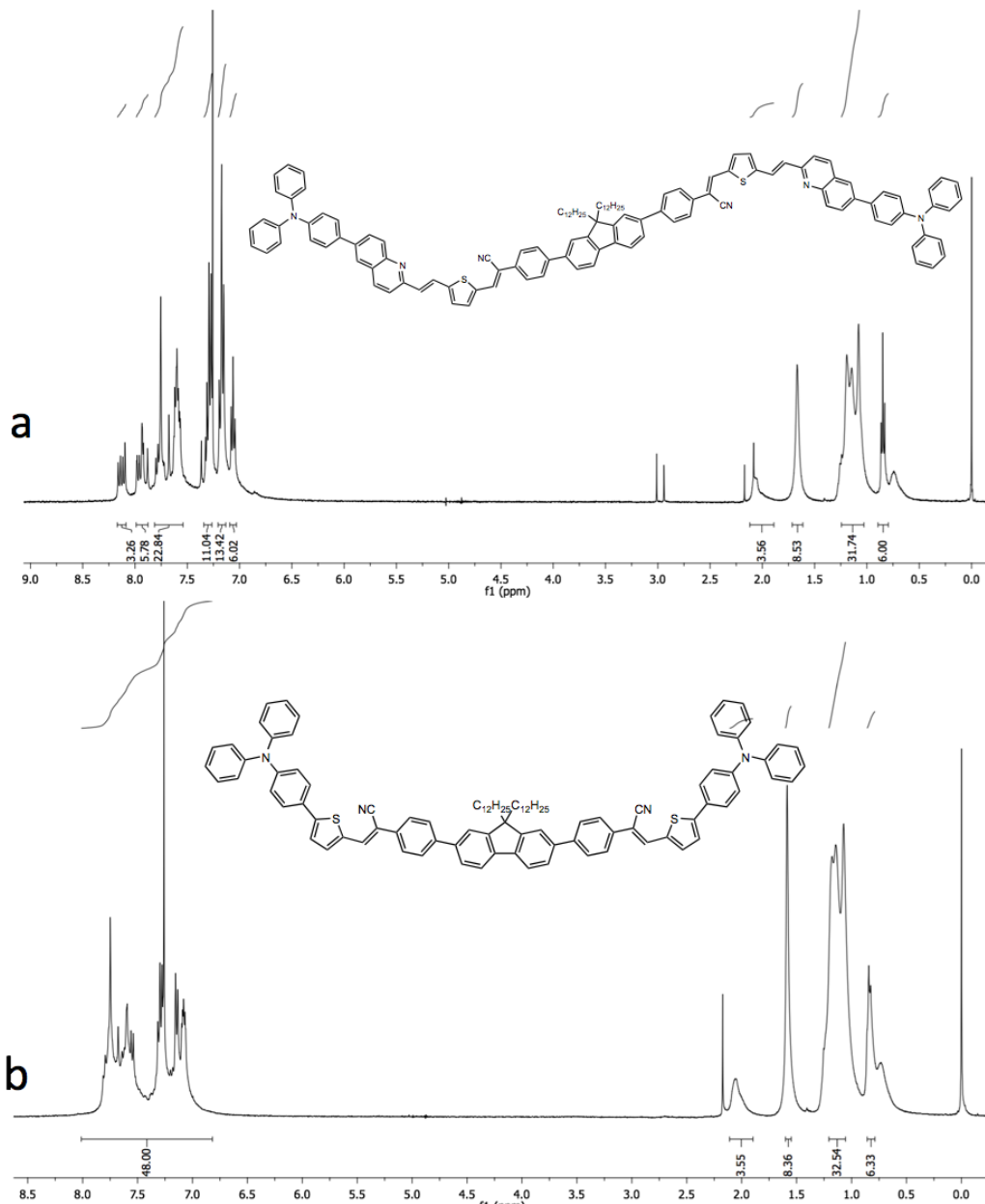
mejor densidad de corriente en los dispositivos OPVs, lo que puede relacionarse a su mejor capacidad de transporte de carga intermolecular.



**Figura 47** Densidad electrónica en estados excitados para OSO1 y OSO2

## 3.2 Resultados síntesis

### 3.2.1 Resonancia magnética nuclear



**Figura 48.** a) Espectro de RMN 1 H ) 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de OSO1; b) Espectro de RMN 1 H ) 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de OSO2

En el espectro de RMN-1H figura 1a, se observan en la region que va de 8.2 a 6.9 ppm los protones correspondientes a los grupos fenilo, tiofeno, quinolínicos y vinílicos, que integran para un total de 62 protones (ver anexos), que se encuentran traslapados. A 2.2 ppm se observa una señal ancha que

integra para 4 protones que corresponden a los protones  $\alpha$  al segmento fluoreno del esqueleto conjugado, a 1.66 ppm se observa una señal ancha que integra para 8 protones que corresponden a los protones  $\beta$  de la cadena alifática unida al fluoreno, en la region que va de 1.25-1.02 ppm se observa una señal ancha que integra para 32 protones que corresponden al resto de los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) de las cadenas alifáticas. Finalmente a 0.84 ppm se observa una señal triple que integra para seis protones que corresponden a los grupos metilo  $\text{CH}_3$  terminales de las cadenas alifáticas.

En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  figura 1b se observan en la región que va de 7.8 a 7.0 ppm corresponde a los protones correspondientes a los grupos fenilo, tiofeno y vinílicos que integran para un total de 48 protones que se encuentran traslapados. A 2.2 ppm se observa una señal ancha que integra para 4 protones que corresponde a los protones  $\alpha$  al segmento fluoreno del esqueleto conjugado. A 1.58 ppm se observa una señal ancha que corresponde a los protones  $\beta$  del segmento fluoreno. De 1.1 a 1.0 ppm se observa una señal ancha que integra para 32 protones que corresponden al resto de los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) de las cadenas alifáticas y finalmente a 0.8 ppm se observa una señal triple que integra para 6 protones correspondiente a los grupos metilo terminales de las cadenas alifáticas.

### 3.2.2 Propiedades ópticas (experimentales)

Los resultados ópticos permitieron observar de forma más clara la existencia de un traslape correcto entre el espectro de absorción de las moléculas sintetizadas y el del espectro solar. También fue posible observar la interacción entre moléculas con apilamientos  $\pi-\pi$  que suelen presentarse como hombros en las bandas de absorción de los espectros obtenidos en películas.

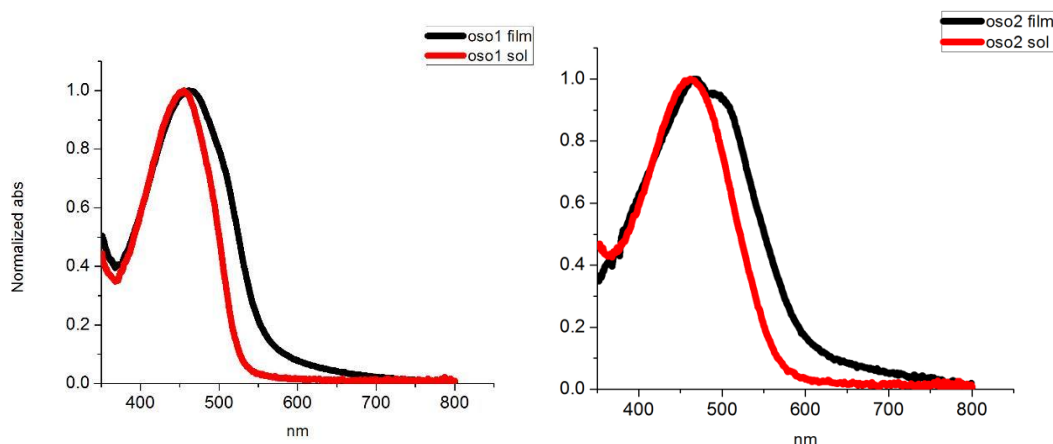


Figura 49. Espectros Experimentales de UV-Vis para OSO1 y OSO2 ( película y solución)

Dicha característica es deseable debido a que sistemas con esta estructura presentan mejor transferencia de carga, lo cual beneficia directamente para un mejor desempeño en los dispositivos OPVs. Para ambos casos se observó una banda principal de entre 400 a 550 nm con un máximo promedio de 470 nm. Además, fue posible observar películas de buena calidad para ambos compuestos, lo que se puede correlacionar con los espectros de absorción observados (Figura 50).

### 3.2.2 Propiedades ópticas y electroquímicas.

Como se ha planteado en este trabajo uno de los objetivos principales fue el de correlacionar propiedades ópticas y electrónicas mediante técnicas de aproximación teórica y resultados experimentales. Los niveles HOMO LUMO estimados mediante voltametría cíclica mostraron una correlación aproximada para ambos compuestos conjugados. No obstante, se observó una rápida degradación de la película durante las mediciones, lo que podría indicar una baja estabilidad de los oligómeros conjugados.

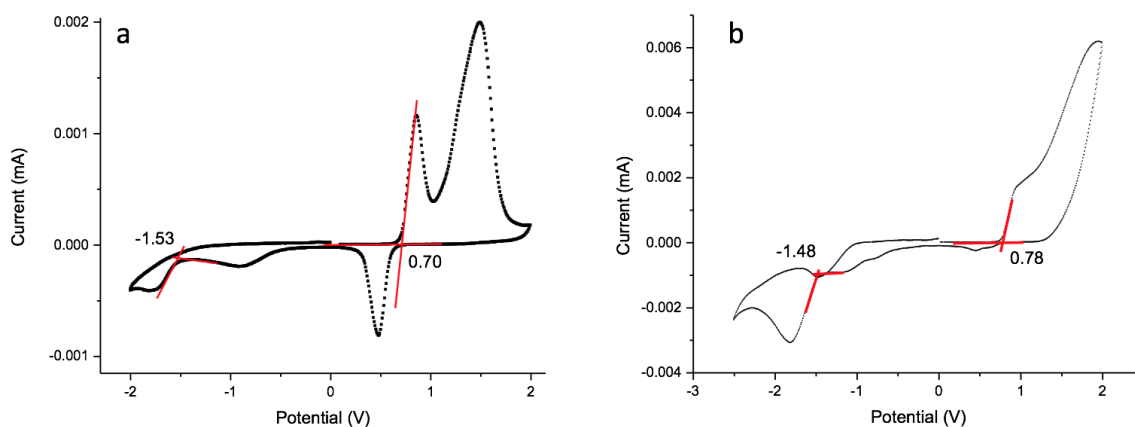


Figura 50. Voltamperogramas a) OSO1 b) OSO2

En ella se observaron valores casi idénticos en los onsets de oxidación y reducción para ambos compuestos (Figura 51). Como resultado, los valores de la brecha band-gap resultaron muy similares lo que también se encuentra en buena correlación con los espectros de absorción observados y sus band gaps ópticos calculados. Tabla 4 y Tabla 5.

Tabla 4. propiedades electroquímicas OSO1 y OSO 2

Propiedades electroquímicas OSO1, OSO2						
Molécula	Teórico			Experimental		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)
OSO1	-5.23	-2.82	2.4	-4.88	-2.65	2.23
OSO2	-5.19	-2.5	2.68	-4.96	-2.7	2.26

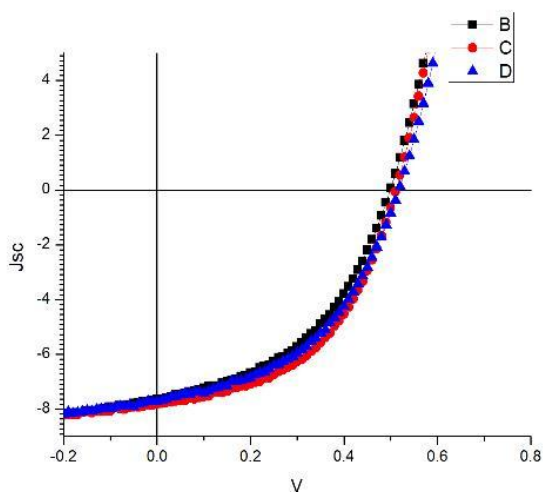
**Tabla 5.** Propiedades ópticas teóricas y experimentales.

Propiedades ópticas				
Molécula	abs $\lambda$ (nm) teórico	abs $\lambda$ (nm) (Sol) experimental	abs $\lambda$ (nm) (film)	abs $\lambda$ (nm) teórico (óptico)
OSO1	450	461	455	2.28
OSO2	432	469	489	2

Una de las posibles razones es atribuible a que el grupo quinolina presente en OSO1 no presenta un gran cambio en la conjugación del oligómero. Resultando en espectros de absorción muy similares aunque afectando la conformación plana a lo largo de la cadena, lo que es observable en el hombro presente en el oligómero OSO2. Cabe recalcar que los niveles HOMO podrían ser lo suficientemente aproximados como para realizar predicciones de Voc y PCE mediante los diagramas propuestos por Scharber,<sup>(27)</sup> en donde se asumen valores ideales para el FF y Jsc, y se da por hecho que se trabaja con los niveles energéticos del aceptor PC<sub>61</sub>BM.

### 3.3 Resultados Dispositivos fotovoltaicos

La fabricación de dispositivos OPVs permitió evaluar su comportamiento en relación a la de otros materiales donadores. Ya que la literatura reporta el uso de cantidades mayores de aceptor para dispositivos a base de moléculas pequeñas, las relaciones usadas de OSO1 y OSO2 fueron ligeramente mayores. De igual forma, se evaluaron dos T<sup>o</sup> como tratamiento térmico. A continuación se muestran los mejores resultados obtenidos para los dispositivos de referencia, OSO1 y OSO2. Así como sus curvas características y los promedios de los dispositivos OSO1 y OSO2.



**Figura 51.** Curvas características J-V para compuestos de referencia (P3HT)



Los dispositivos de referencia fabricados mostraron factores de llenado y eficiencias homogéneas y aceptables para el P3HT (Tabla 6). Esto permitió establecer condiciones de partida para la fabricación de dispositivos OPVs con los oligómeros sintetizados, tales como velocidad a usar del spin coater, tiempo, aceleración etc.

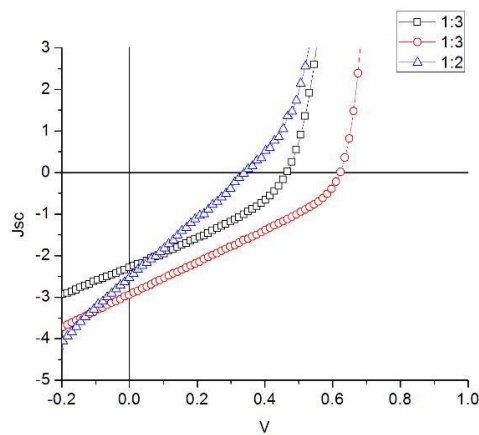
**Tabla 6** Resultados para dispositivos de referencia.

REFERENCIA			
Relación (D:A)	1:0.8 (150°C)	1:0.8 (150°C)	1:0.8 (150°C)
Voc	0.5	0.51	0.52
Jsc	7.63	7.81	7.74
FF	0.46	0.49	0.46
PCE	1.75	1.96	1.84

Sin embargo, distintas relaciones de partida fueron utilizadas, así como diferentes temperaturas de tratamiento térmico debido a la posibilidad de degradar las películas en lugar de propiciar un acomodo de las cadenas conjugadas.

### 3.3.1 Resultados dispositivos con OSO1 y OSO 2

Todos los dispositivos con OSO1 y OSO2 fueron realizados usando concentraciones mayores que los dispositivos de referencia (32 y 34 mg/ml). Y como ya se ha mencionado distintas relaciones donador:aceptor (Figura 52). Para el caso de los dispositivos basados en OSO1 se observaron eficiencias prácticamente despreciables a relaciones 1:1.



**Figura 52.** Curvas características J-V para dispositivos basados en OSO1 Azul (1:2, 110°C) Negro (1:3, 120°C) Rojo (1:3, 150°C)

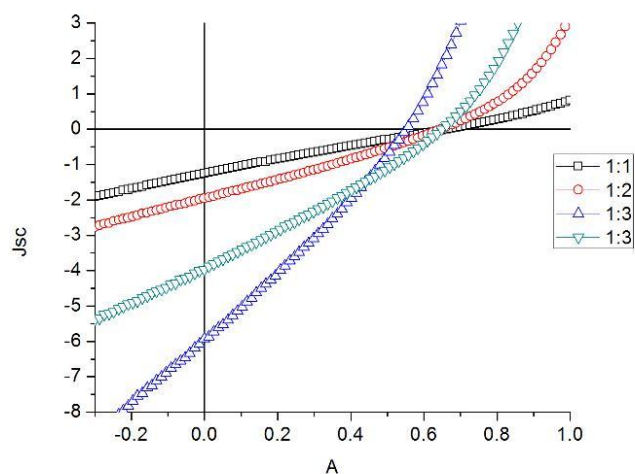
De la misma forma, se observaron factores de llenado con el comportamiento de una línea recta, lo que puede atribuirse a un pobre acomodo de las cadenas conjugadas y el fullereno. Posteriormente, un aumento en la temperatura mejoró ligeramente el FF lo que indicó la posibilidad de optimizar la morfología de la película.

Se debe notar que no se encontró una mejora clara en la densidad de corriente con el aumento del aceptor, esto podría indicar que se debe optimizar la calidad de la solución donador:aceptor, que el aceptor podía no ser el más adecuado por distintas razones como miscibilidad, o que el incremento de aceptor no es tan relevante para este tipo de donadores.

**Tabla 7.** Resultados de dispositivos basados en OSO1

ITO/PEDOT:PSS/OSO1:PC <sub>61</sub> BM/PFN/FM			
Relación (D:A)	1:2 (110°C)	1:3 (120°C)	1:3 (150°C)
Voc	0.34	0.47	0.62
Jsc	2.54	2.3	2.95
FF	0.26	0.33	0.31
PCE	0.22	0.36	0.56

La fabricación de los dispositivos basados en OSO2 siguió los mismos parámetros. Sin embargo, se observó un mejor comportamiento para todas las condiciones. Aunque los factores de llenado resultaron muy similares en todos los casos, se observaron voltajes de circuito abierto mayores que en OSO1. Lo que concuerda con la literatura acerca de donadores con cadenas conjugadas más cortas. Como resultado incluso en la relación 1:1 con un tratamiento térmico a la más baja temperatura se observó un mejor comportamiento que los dispositivos a base de OSO1(Figura 53)



**Figura 53.** Curvas características de dispositivos a base de OSO2 Negro (1:1, 110°C) Rojo (1:2, 120°C) Verde (1:3, 120°C) y Azul (1:3, 150°C)

En la Tabla 8 se presentan los mejores resultados para una serie de dispositivos a base de OSO<sub>2</sub>, en ella se puede apreciar un incremento del factor de llenado con el incremento de la temperatura, esto indica que este compuesto conjugado presenta una tendencia a mejorar su morfología y la interacción de las interfaces, lo que se puede relacionar al apilamiento  $\pi-\pi$  observado en sus espectros de absorción.

**Tabla 8.** Resultados de dispositivos a base de OSO<sub>2</sub>

ITO/PEDOT:PSS/OSO <sub>2</sub> :C61BM/PFN/FM				
Relación (D:A)	1:1 (110°C)	1:2 (120°C)	1:3 (120°C)	1:3 (150°C)
Voc (v)	0.66	0.65	0.65	0.56
Jsc	1.26	1.96	3.96	5.93
FF	0.24	0.28	0.28	0.28
PCE	0.2	0.35	0.71	0.92

En la Tabla 9 se puede apreciar mejor el comportamiento de su eficiencia bajo cambios de temperatura y relación D:A. Se debe recalcar que debido al enfoque del proyecto, una optimización completa de las condiciones para la fabricación de dispositivos a base de estos compuestos propuestos no fue posible, y aunque la cantidad de dispositivos no es la adecuada para obtener una tendencia del posible comportamiento que se podría obtener con estos compuestos, los resultados se consideran bastante prometedores para el uso de donadores no reportados en la literatura.

**Tabla 9.** Resultados promedio para dispositivos a base de OSO1 y OSO2

Promedios				
OSO1				
Relacion (D:A)	1:1 (120°C)	1:2 (120°C)	1:3 (120°C)	1:3 (150°C)
Voc (V)	S/R	0.31	0.4	0.54
Jsc mA/cm <sup>2</sup>	S/R	1.87	2.2	2.43
FF %	S/R	0.26	0.2	0.27
PCE %	S/R	0.2	0.32	0.38
OSO2				
Relacion (D:A)	1:1 (120°C)	1:2 (120°C)	1:3 (120°C)	1:3 (150°C)
Voc (V)	0.62	0.65	0.52	0.65
Jsc mA/cm <sup>2</sup>	1.12	1.96	3.48	3.67
FF %	0.23	0.28	0.29	0.28
PCE %	0.14	0.3	0.52	0.66

## Capítulo IV Conclusiones

---

Se diseñaron y sintetizaron 5 nuevos donadores por reacciones consecutivas de condensación y acoplamientos catalizados por paladio. Las cuales resultaron especialmente prácticas cuando fueron realizadas por síntesis en microondas, lo que hizo el proceso mucho más rápido y limpio.

La estructura química de los oligómeros propuestos fue analizada por RMN de  $^1\text{H}$  y espectroscopia de masas FAB+ no obstante los resultados fueron inciertos para las propuestas OSO3-OSO5. La baja solubilidad de estos fragmentos debido a la presencia de grupos nitrilo impidieron la correcta visualización de los espectros.

Se llevó a cabo el análisis teórico de todas las propuestas y los resultados fueron comparados con los espectros de absorción experimentales en solución, película y como capa activa. De la misma forma, los niveles energéticos fueron comparados con los valores experimentales obtenidos por voltametría cíclica. Los resultados correspondientes a la densidad electrónica de estados excitados se correlacionó con el comportamiento observado en los dispositivos orgánicos, esto permitió dar otra posible pista de la razón que provocó un mejor desempeño de entre dos compuestos con niveles energéticos muy similares.

Las películas fabricadas con los compuestos principales fueron utilizadas para obtener el band-gap óptico y para la obtención de los voltamperogramas, de la misma forma. Las condiciones de fabricación de dichas películas fueron idénticas que las realizadas en la capa activa, lo que permitió usarlas para analizar el grosor mediante microscopia AFM, obteniendo grosores promedio de 100nm.

Las celdas solares que mostraron mejores resultados fueron aquellas basadas en OSO2. No obstante, cabe recalcar que eficiencias más precisas e incluso mayores podría obtenerse con el tiempo adecuado para optimizar todos los parámetros relacionados con la fabricación de los dispositivos. El uso de otros aceptores, distintas concentraciones, tratamientos térmicos y electrodos podrían ser usados para mejorar la calidad de las películas y de la celda en general. Incluso existe la posibilidad de mejorar la absorción y estabilidad mediante el uso de mezclas ternarias.

De forma general, el promedio de los mejores resultados obtenidos fueron  $V_{oc} = 0.65$ ,  $FF=28\%$  y una eficiencia de  $0.66\%$ , lo que es un resultado prometedor para dispositivos a bases de donadores no reportados en la literatura. En base a los resultados obtenidos, se puede afirmar que esta familia de oligómeros podría presentar posibilidades para el estudio teórico y experimental de materiales donadores para dispositivos OPVs.

## Trabajo a Futuro

Con el desarrollo de este trabajo se puso a prueba la posibilidad de utilizar cálculos teóricos para el diseño racional de materiales donadores para dispositivos OPVs. Esto abre la puerta para realizar el diseño de más estructuras derivadas de la misma familia de oligómeros intercambiando segmentos que pudieran mejorar su desempeño. Los dispositivos fabricados resultaron muy satisfactorios incluso bajo condiciones no optimizadas y bajo el uso de metal de Fields, el cual se encuentra aun poco reportado en la literatura. Por lo tanto, el tiempo necesario para optimizar todos los parámetros de fabricación serian de gran utilidad para la correcta comprensión de esta familia de oligómeros. También resta caracterizar completamente la serie OSO3-OSO5 e intentar fabricar los dispositivos. Aunque su baja solubilidad no permite fabricar películas procesadas en solución, el uso de evaporación térmica podría ser utilizado para poder comparar su calidad y desempeño con OSO1 y OSO2.

1. Whrle D, Meissner D. Organic Solar Cells. *Adv Mater* . 1991;3(3):129–38.
2. International Energy Agency IEA. Solar Photovoltaic Energy. Technol Roadmap. 2014;60.
3. Scholz R. Organic Semiconductors. *Encycl Condens Matter Phys* . 2005;6(8):206–21.
4. Minami N. Organic Solar Cells. Vol. 39, *Sen'i Gakkaishi*. 1983. P458-P464 p.
21. Costa JCS, Taveira RJS, Lima CFRAC, Mendes A, Santos LMNBF. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt Mater*. 2016;58:51–60.
22. Leonat L, Sbârcea G, Brânzoi IV. Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials. *UPB Sci Bull, Ser B* . 2013;75(3):111–8.
23. Sugiyama K, Ishii H, Ouchi Y, Seki K. Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies.pdf. *J Appl Phys*. 2000;87(1):295–8.
24. Cirpan A, Toppare L. Solar Energy Materials & Solar Cells Optimizing the organic solar cell efficiency : Role of the active layer thickness. 2013;113:100–5.
27. Seo D, Yoon Y, Yeo HM, Lee K, Kim B. Density Functional Theory Study of Silolodithiophene Thiophenepyrrolopyrroledione-based Small Molecules : The Effect of Alkyl Side Chain Length in Electron Donor Materials. 2015;513-9.

# Anexos

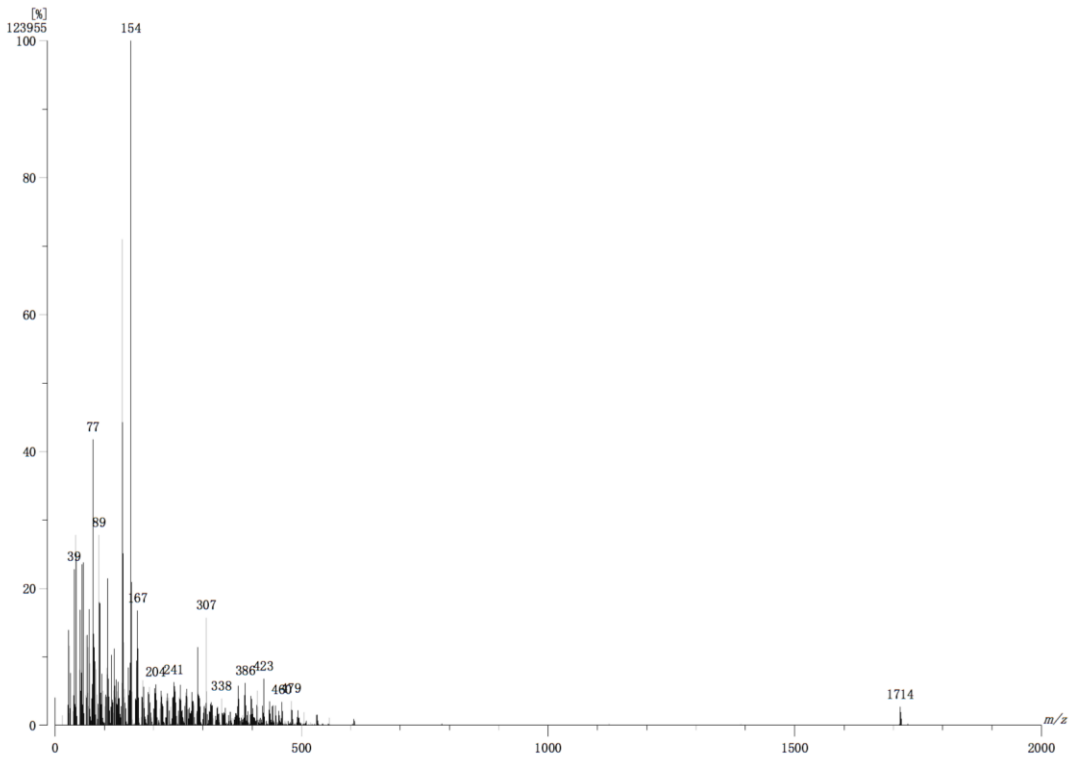


Figura 54. Espectro de Masas para OSO1

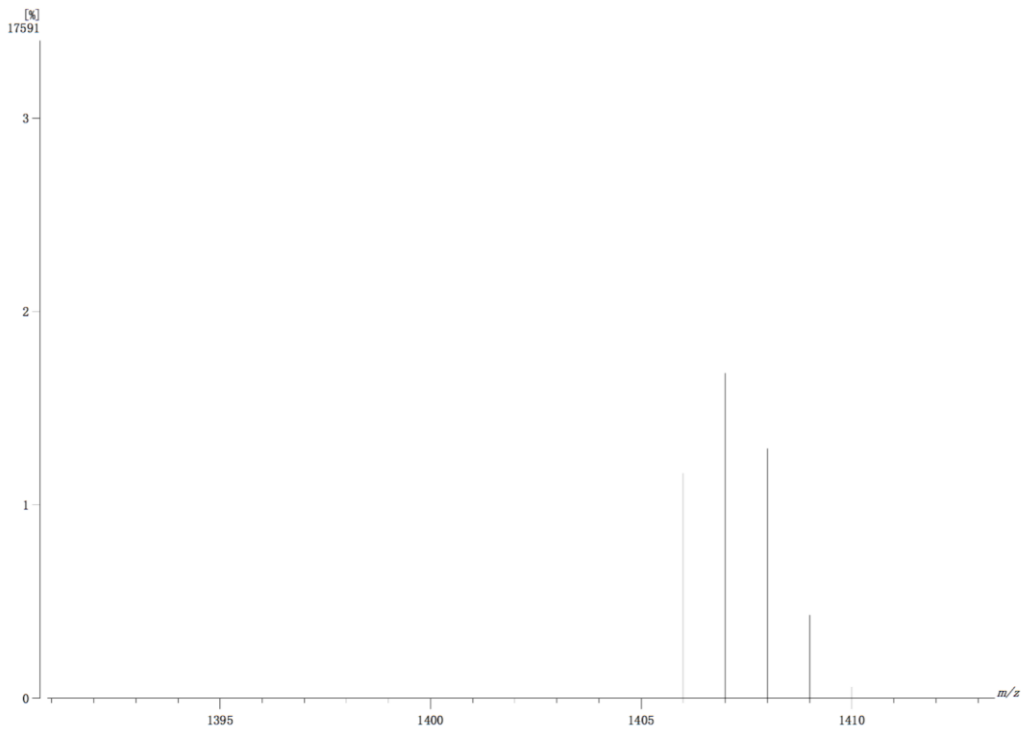


Figura 55. Espectro de masas OSO2



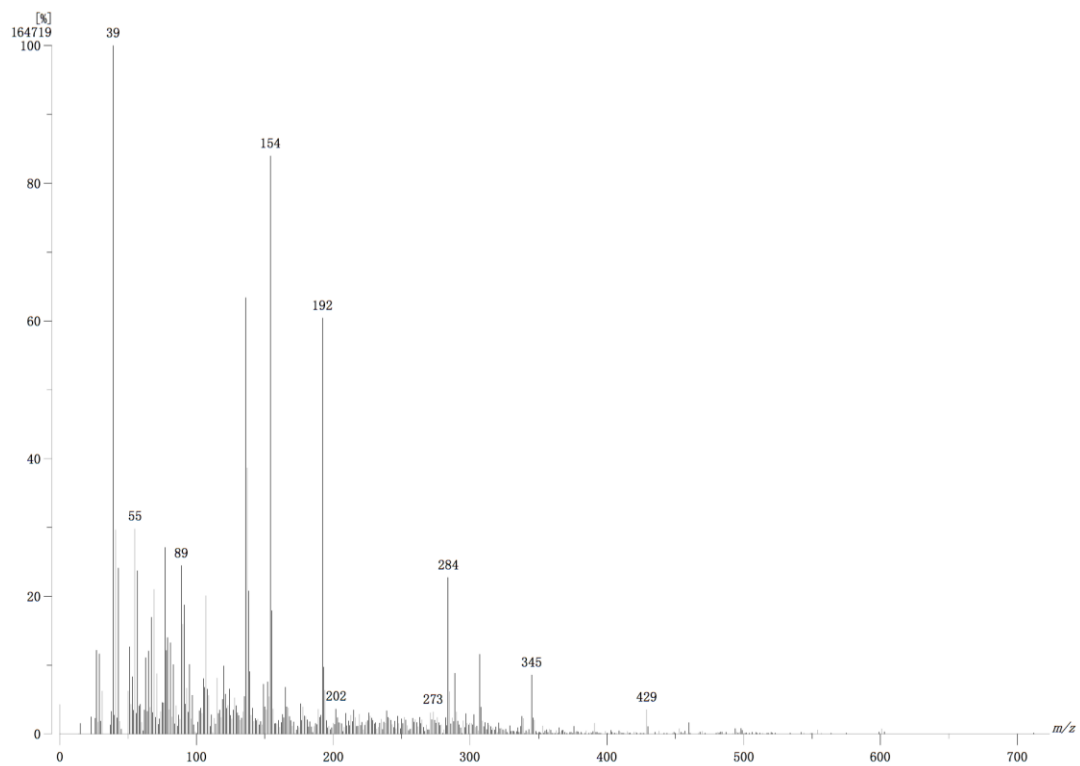


Figura 56. Espectro masas OSO3

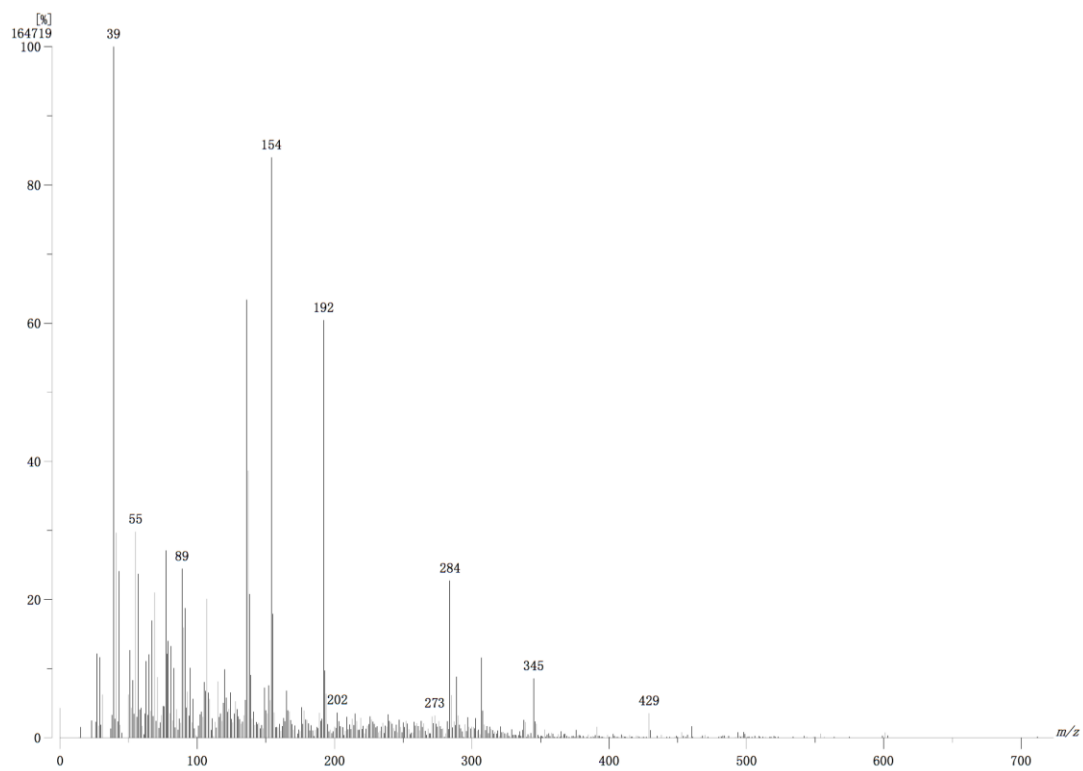


Figura 57. Espectro de masas OSO4

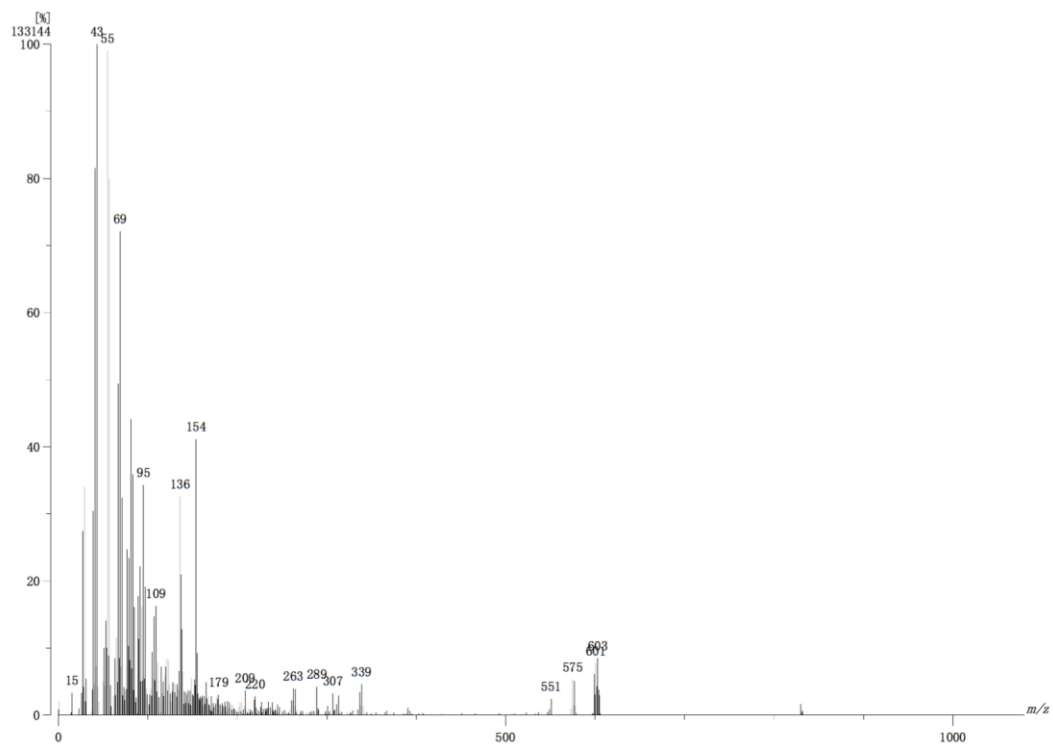


Figura 58. Espectro de masas OSO5

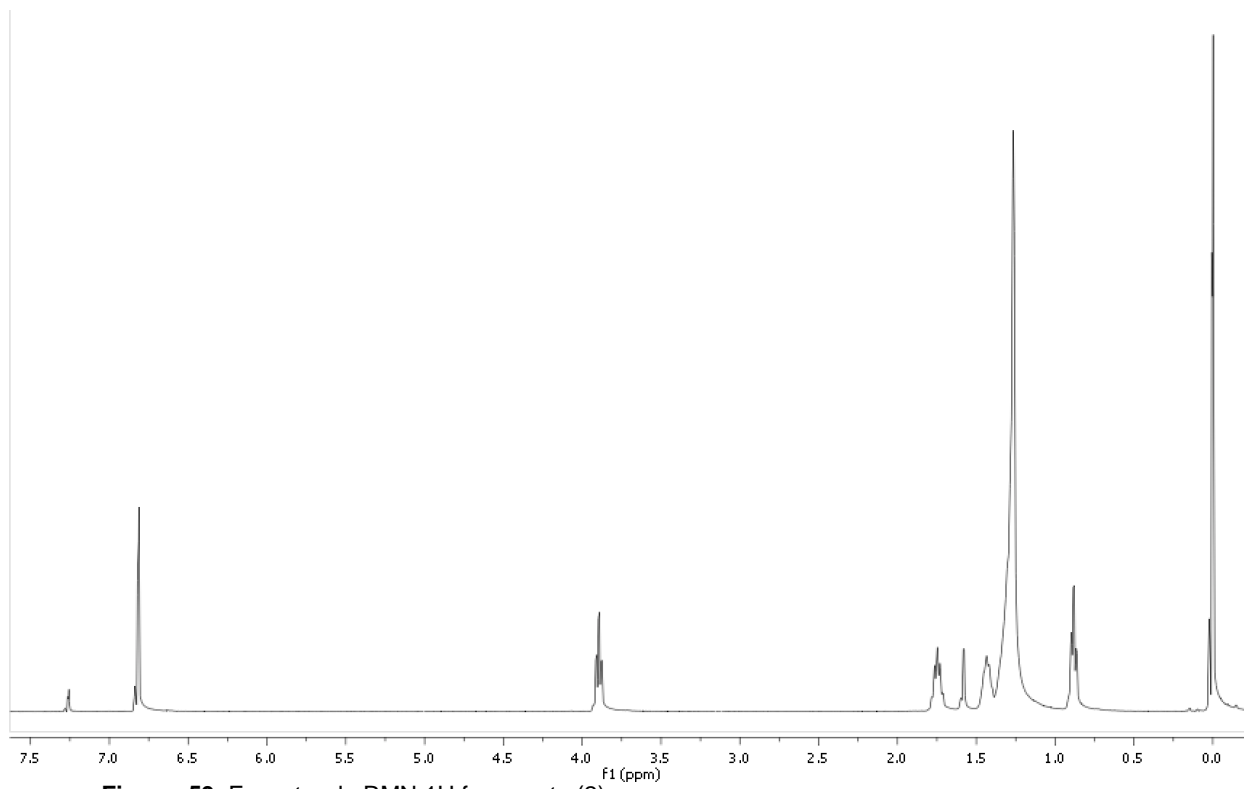
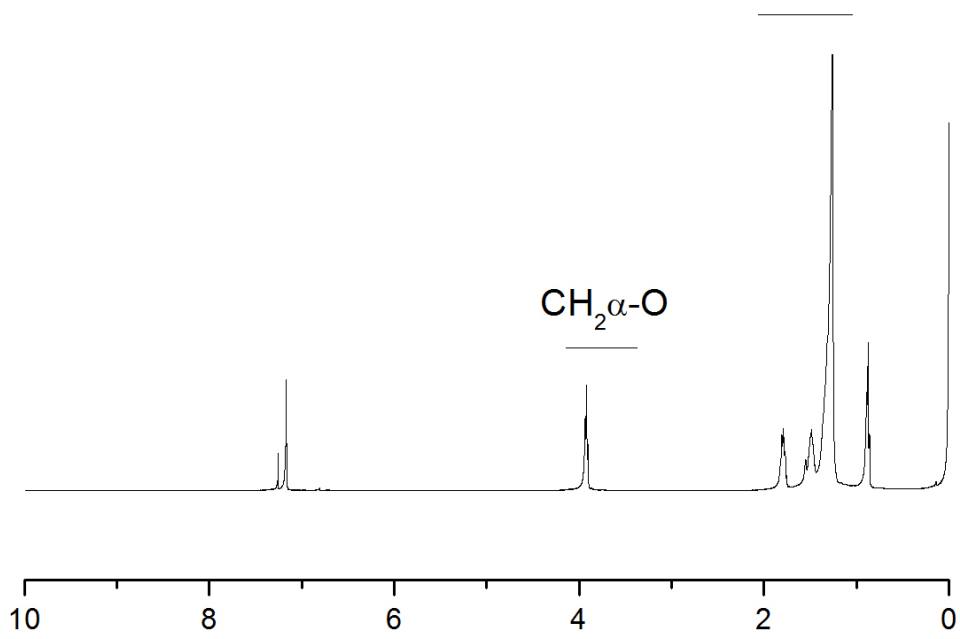


Figura 59. Espectro de RMN 1H fragmento (2)



A

Figura 60 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  fragmento (3)

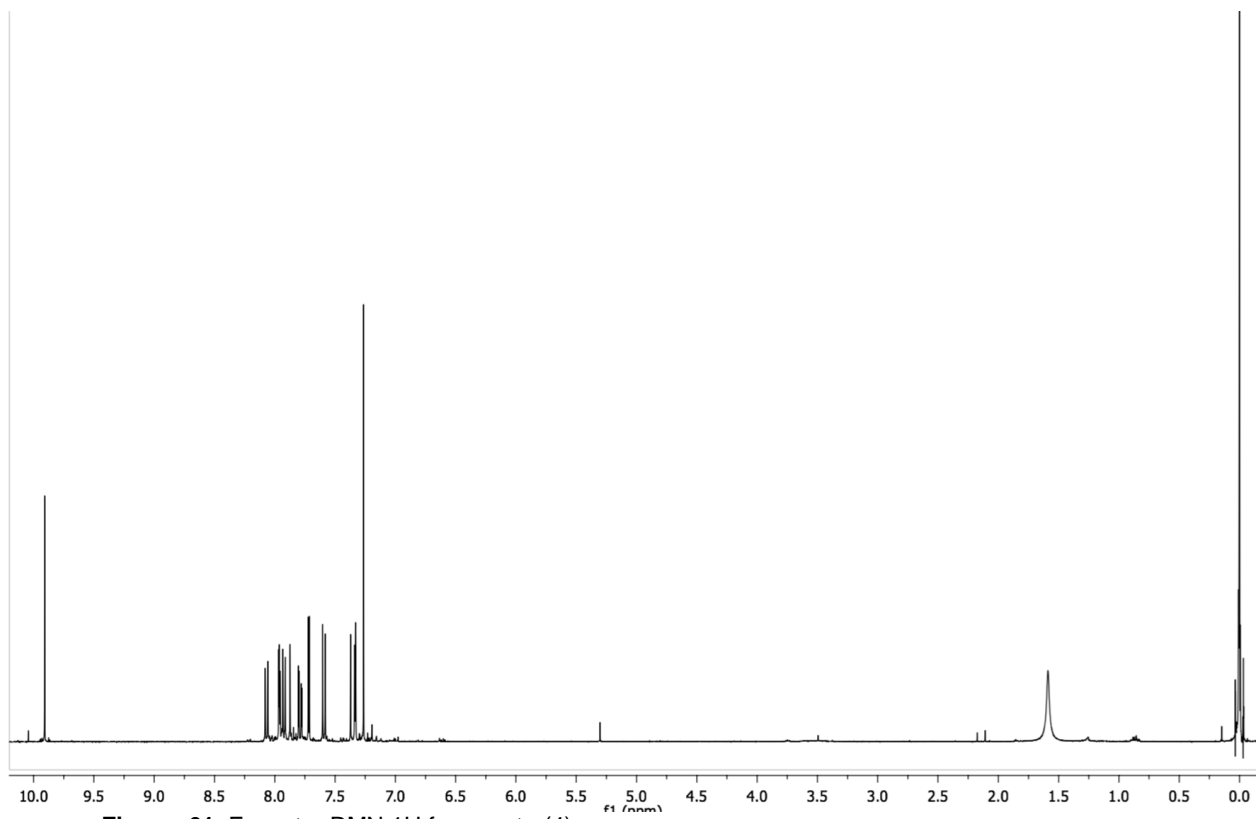


Figura 61. Espectro RMN  $^1\text{H}$  fragmento (4)

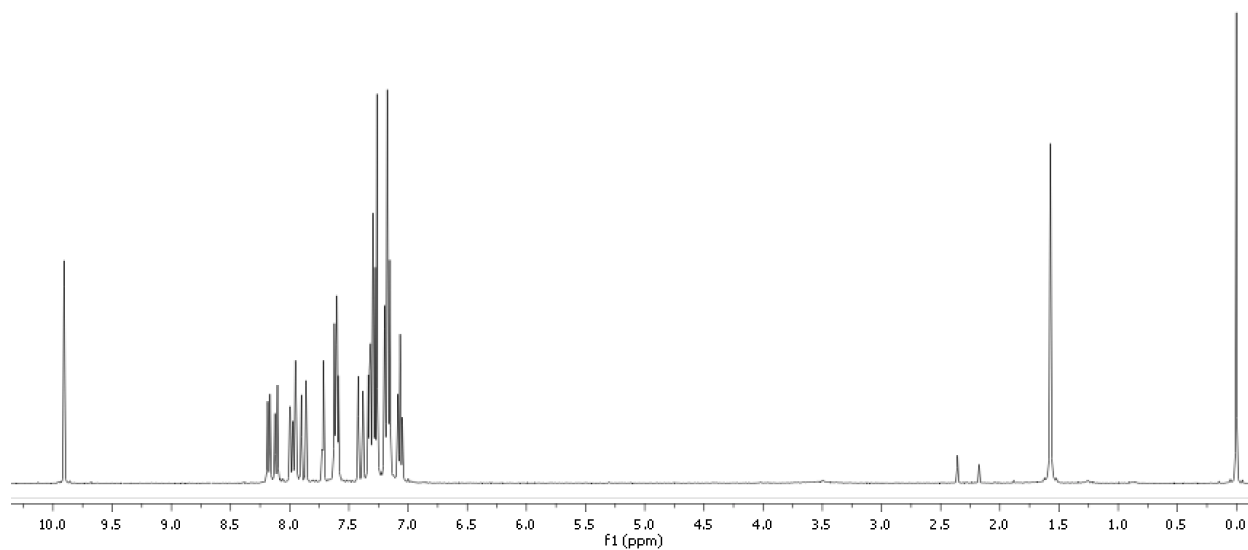


Figura 62. Espectro RMN 1H fragmento (5)

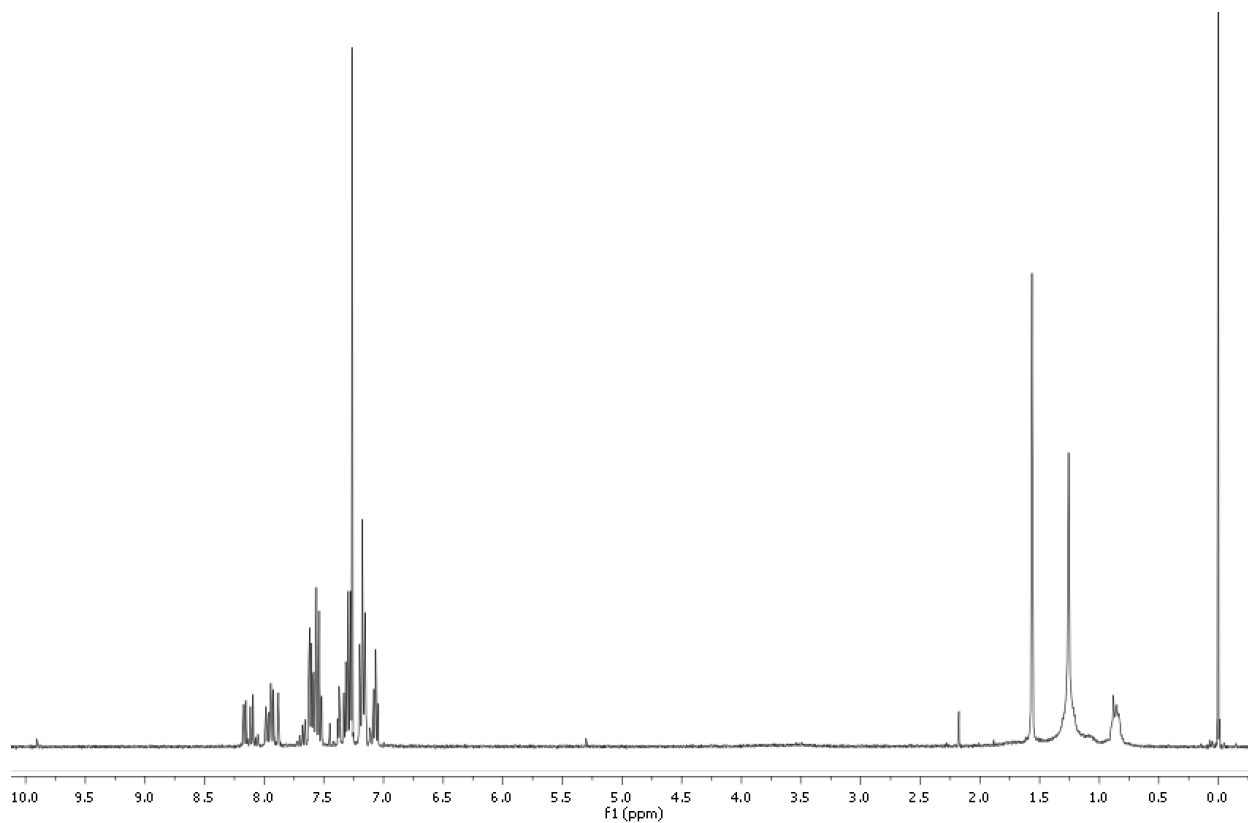
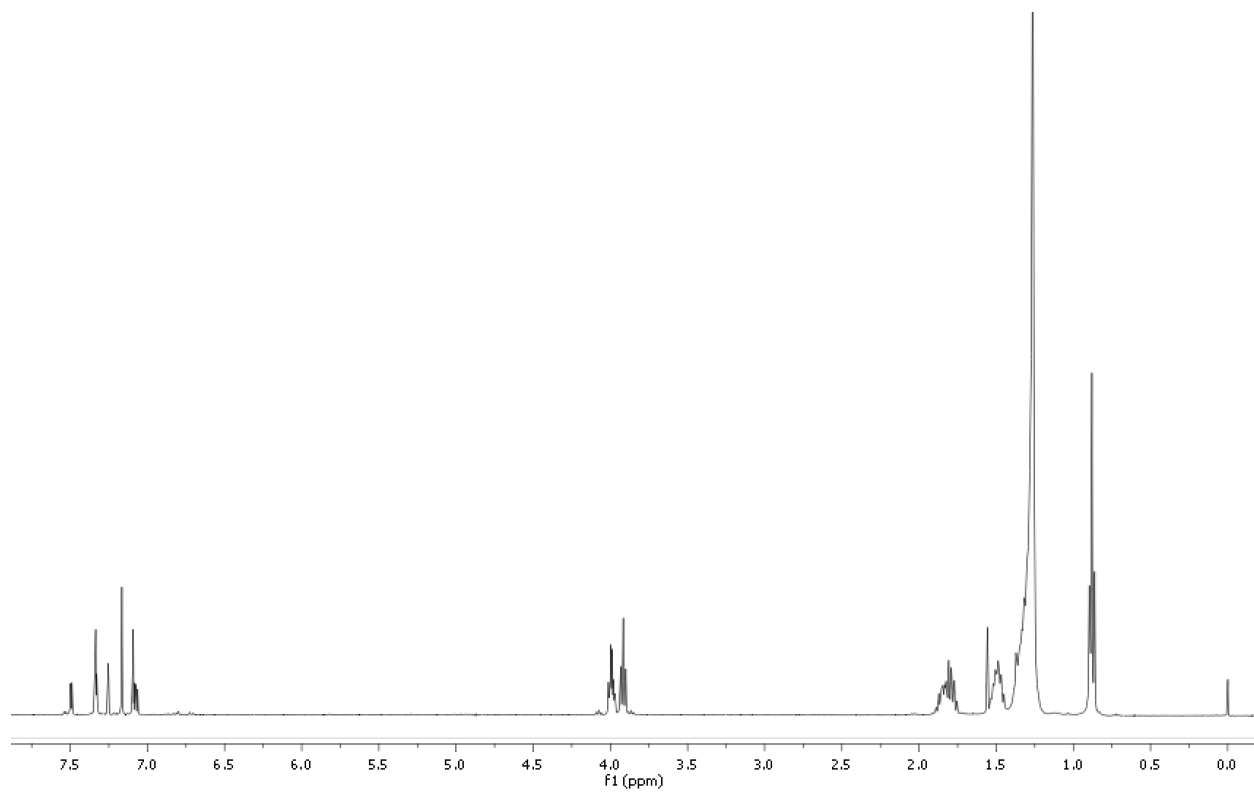


Figura 63. Espectro de RMN 1H fragmento (6)



**Figura 64.** Espectro de RMN 1H fragmento (10)