



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Estudio de propiedades ópticas de compuestos de tipo
oligoiminas conjugadas para aplicaciones en celdas
solares.**

Tesis que para obtener el Título de Licenciado en Ingeniería
en Electrónica y Telecomunicaciones.

Presenta

Alberto Gamero Muñoz

Bajo la dirección de

Dra. Karina Alemán Ayala

Dr. Armando Irvin Martínez Pérez

Dr. Heberto Gómez Pozos



Mineral de la Reforma, Hidalgo, Noviembre 2015.



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

OFICIO EYT/384/15

P.D.I.E.T. ALBERTO GAMERO MUÑOZ

PRESENTE

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al trabajo de titulación “ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE COMPUESTOS DE TIPO OLIGOIMINAS CONJUGADAS PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES” y que después de revisarlo en reunión de sinodales, han decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

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

- PRESIDENTE: Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas
- PRIMER VOCAL: Dra. Karina Alemán Ayala
- SEGUNDO VOCAL: Dr. Esteban Rueda Soriano
- TERCER VOCAL: Dr. Heberto Gómez Pozos
- SECRETARIO: M. en C. Rogelio Efraín Escorcía Hernández
- PRIMER SUPLENTE: Dr. Obed Pérez Cortés.
- SEGUNDO SUPLENTE: Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

ATENTAMENTE.
“AMOR, ORDEN Y PROGRESO”
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 27 de Octubre de 2015.



Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas
 Coordinador de la Licenciatura en Ing. en Electrónica y Telecomunicaciones
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 Área Académica de Computación y Electrónica

C.c.p. Archivo



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

www.uaeh.edu.mx

Dedicatorias

A mi mama, mi papá y hermanos que siempre han estado en los lindos y malos momentos, por el apoyo, la confianza, por siempre hacerme dar lo mejor, y sobre todo por el amor que me han dado.

Agradecimientos

Este trabajo de tesis fue posible gracias a la colaboración, el apoyo y el compromiso de varias personas, así que a continuación me gustaría externar mi extensa gratitud a las siguientes personas.

A la Dra. Karina Alemán Ayala, por su amistad, dedicación, paciencia, por los conocimientos que compartió conmigo, el tiempo y la confianza que tuvo hacia mí, pero en especial muchísimas gracias por esas charlas de orientación que en repetidas ocasiones tuvo conmigo en verdad las aprecio mucho. Gracias a su dedicación en este trabajo, se logró cumplir cada uno de los objetivos que se plantearon.

Al Dr. Armando Irvin Martínez Pérez, por toda la paciencia que me tuvo en todo el tiempo que pasamos en el laboratorio, por sus consejos, sus experiencias, su amistad, y por estar siempre en completa disposición de compartir sus conocimientos y hacer que me sintiera en completa confianza. La manera que en la que dirigió este trabajo de investigación fue fundamental.

Ahora quiero agradecer de manera conjunta a ambos. Por ser excelentes en lo que hacen pero ser aún mejores personas, en realidad se preocuparon por que yo y mis amigos, los cuales estábamos bajo su dirección, pudiéramos desarrollar este trabajo de la manera más sencilla, ya que su apoyo y comprensión fue inmensa. En verdad que el proyecto supero mis expectativas y mi visión sobre bastantes cosas cambio. Muchas gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que me fue otorgo durante el desarrollo de mi trabajo de tesis del proyecto titulado: “Mecanosíntesisde oligofenilenvinilideniminas y estudio de sus propiedades optoelectrónicas” con número de proyecto: 000000000157534.

A la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García por permitir a este grupo de trabajo hacer uso de las instalaciones, equipo, y reactivos del laboratorio de polímeros del Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales de la UAEH.

Al Dr. Juan Coreño Alonso por facilitarme el uso de su material y equipo, por el apoyo recibido mientras estuvimos trabajando en la parte experimental del proyecto, y además por siempre ser muy amable y respetuoso conmigo.

A mis excelentes e incondicionales amigos, con las que tuve la oportunidad de compartir esta hermosa etapa de mi vida y que la hicieron inolvidable, ocupan un gran lugar en mi vida, espero que no me falte ninguno. A Aarón, a Mou, a Verde, a Mario, a Alejandra, a Isa, a Chabe, a Joe, a Silver, a Tolo.

Un agradecimiento doble a Aarón y a Mario primero por su amistad y por trabajar conmigo en este proyecto y hacerlo más divertido y ameno.

A mis papas por depositar toda su confianza en mí y hacerme creer que tengo la capacidad de lograr lo que me proponga, pero sobre todo por el inmenso cariño que me han demostrado. Por estar en cada momento de mi vida y hacer todo para mi bien estar. Todos mis logros son para ustedes.

A mis hermanos, Ángel y Lucero, por ser mis mejores cómplices y amigos, por crecer conmigo y hacer mi vida tan especial.

Índice

Índice.....	iv
Índice de figuras	vi
Acrónimos	x
Resumen.....	- 1 -
Introducción.....	- 3 -
Hipótesis y objetivos.....	- 6 -
Hipótesis.....	- 6 -
Objetivo general.....	- 6 -
Objetivos particulares.....	- 6 -
Capítulo I. Marco teórico	- 7 -
I.1. semiconductores inorgánicos	- 7 -
I.2. Polímeros conjugados.....	- 9 -
I.2.1. Hibridación del carbono.....	- 9 -
I.2.2. Polímeros conjugados	- 12 -
I.3. Semiconductores orgánicos.	- 14 -
I.3.1. Semiconductores orgánicos.....	- 14 -
I.3.2. Clasificación de los semiconductores orgánicos	- 14 -
I.3.3. Aplicaciones de los semiconductores orgánicos	- 17 -
I.3.4. Aspectos comunes	- 20 -
I.4. Celdas Solares Orgánicas.....	- 21 -
I.4.1. Operación básica de las celdas solares orgánicas.....	- 21 -
I.4.2. Tipos de celdas solares orgánicas.....	- 22 -
I.4.3. Caracterización eléctrica-óptica de celdas solares orgánicas.....	- 26 -
I.5. Depósito de películas delgadas utilizando la técnica de centrifugado	- 27 -
Capítulo II. Antecedentes.....	- 31 -

II.1. Polímeros conjugados.....	31 -
II.1.1. Polímeros Conjugados Aplicados en Celdas Solares Orgánicas.....	32 -
II.2. Poliiminas conjugadas	33 -
II.3. Rutas de síntesis de las poliiminas conjugadas.....	34 -
II.4. Propiedades de las poliiminas.	36 -
II.4.1. Térmicas.....	36 -
II.4.2. Eléctricas	36 -
II.4.3. Mecánicas.....	37 -
Capítulo III. Desarrollo experimental	38 -
III.1. Síntesis mediante método convencional.....	38 -
III.2. Caracterización óptica	44 -
III.2.1. Mediciones ópticas de absorbancia y transmitancia.....	45 -
III.3. Metodología para la fabricación de celdas solares orgánicas.	46 -
III.3.1. Limpieza de sustratos.....	46 -
III.3.2. Preparación de soluciones	48 -
III.3.3. Depósito de películas delgadas por Spin Coating	50 -
III.3.4. Depósito de electrodos	53 -
Capítulo IV. Resultados y discusión.....	58 -
IV.1. Caracterización química	58 -
IV.1.1. Resonancia Magnética Nuclear de Protón	58 -
IV.2. Caracterización óptica de los compuestos OIC2C y OIC5C	61 -
IV.3. Fabricación de Celdas solares orgánicas	65 -
IV.3.1. Resultados de la caracterización óptica.	66 -
IV.4. Caracterización eléctrica de la celda solar fabricada.....	71 -
Capítulo V. Conclusiones.....	73 -
Bibliografía	74 -

Índice de figuras

Figura 1.1. Modelo de bandas de energía.	- 7 -
Figura 1.2. Diferencia entre la banda prohibida para aislantes, semiconductores y conductores.....	- 8 -
Figura 1.3. Hibridación sp^3	- 11 -
Figura 1.4. Hibridación sp^2	- 11 -
Figura 1.5 Hibridación sp	- 12 -
Figura 1.6. Unión entre dos átomos de carbono con una hibridación sp^2	- 13 -
Figura 1. 7. Formación de bandas en un semiconductor orgánico en función del número de unidades repetitivas.	- 13 -
Figura 1.8. Ejemplos de Oligoacenos.	- 15 -
Figura 1. 9. Ejemplos de Oligómeros y polímeros.....	- 15 -
Figura 1.10. Ejemplos de sistemas dicóticos.....	- 16 -
Figura 1.11. Ejemplos de complejos y sales de transferencia de carga.	- 16 -
Figura 1.12. Estructura del fullereno, nanotubos y grafeno.	- 17 -
Figura 1.13. Estructuras de un OFET: top contact (lado derecha), bottom contact (lado izquierdo).	- 18 -
Figura 1.14. Arquitectura básica de un OLED.....	- 19 -
Figura 1.15. Generación de corriente eléctrica en una OPV.....	- 20 -
Figura 1.16. Procesos básicos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica.....	- 22 -
Figura 1.17. (a). Esquema de una celda solar de una sola capa. (b). Brecha energética entre el HOMO y el LUMO en celdas de una sola capa.....	- 23 -
Figura 1.18. (a). Arquitectura de una celda orgánica bicapa. (b) Distribución de las bandas de energía en celdas bicapa.....	- 24 -
Figura 1.19. Arquitectura de una celda BHJ.	- 25 -
Figura 1.20. Generación de carga en celdas solares BHJ.	- 25 -
Figura 1.21. Gráfica J-V para una celda OPV típica. Geométricamente, el factor de llenado (FF) puede visualizarse como la razón de áreas del rectángulo gris y el rectángulo punteado $P_{max}/V_{oc}j_{sc}$	- 27 -

Figura 1.22. Eficiencias de conversión para diferentes polímeros semiconductores orgánicos.	27 -
Figura 1.23. 1) Depósito de la disolución sobre el sustrato. 2) Spin up. 3) spin off. 4) Evaporación del disolvente.	29 -
Figura 2.1. Síntesis de poliiminas conjugadas.	33 -
Figura 2.2. Mecanismo de reacción de la formación del grupo imina	36 -
Figura 2.3. Estructura de a) Poliazinas y b) Poliiminas	36 -
Figura 2.4. Estructuras estéricas del poliacetileno: a) trans-transoidal, b) cis-transoidal, c) trans-cisoidal y d) cis-cisoidal	37 -
Figura 3.1. Depósito de los reactivos dentro del matraz.	38 -
Figura 3.2. Montaje del sistema de reacción.	39 -
Figura 3.3. a) Montaje convencional del rota-vapor. b) Adaptación con la parrilla. -	40 -
Figura 3.4. a) Montaje de los instrumentos usados. b) calentamiento de la trampa Dean-Stark. c) disolvente extraído.	41 -
Figura 3.5. Extracción del compuesto precipitado.	42 -
Figura 3.6. a) Colocación de los tubos con el compuesto precipitado dentro del equipo de centrifugado, b) Equipo de centrifugado empleado	43 -
Figura 3. 7. Montaje para el secado del compuesto obtenido.	43 -
Figura 3.8. Matraces aforados con diferentes disolventes pero misma concentración de compuesto.	44 -
Figura 3.9. Viales con cada una de las soluciones a caracterizar.	45 -
Figura 3.10. a) Celdas Perkin Elmer, b) Equipo Lambda XS Perkin Elmer, c) Tipo de gráficos de absorbancia y transmitancia arrojados en el equipo.	45 -
Figura 3.11. Tina ultrasónica Steren Modelo USC-100.	46 -
Figura 3.12. Tratamiento térmico del sustrato para la eliminación de humedad.	47 -
Figura 3.13. Arreglo experimental para la limpieza de sustratos.	48 -
Figura 3.14. Tina ultrasónica con los vasos en los cuales se les dio el lavado a los sustratos, un vaso de precipitado lleno acetona y otro de agua destilada.	48 -
Figura 3.15. Preparación individual de la reacción de P3HT (vial de la izquierda) y el C60 (vial de la derecha).	49 -
Figura 3.16. Agitación del PEDOT.	50 -

Figura 3.17. Spin Coater utilizado.....	- 51 -
Figura 3.18. Capa de PEDOT resultante de la prueba de velocidades del spin coater.....	- 51 -
Figura 3.19. Sustrato Con ITO sujeto en el spin coater.....	- 52 -
Figura 3.20. Deposito del PEDOT:PSS.....	- 52 -
Figura 3.21. Depósito de la solución de C60 y P3HT.....	- 53 -
Figura 3.22. Película delgada resultante.....	- 53 -
Figura 3.23. Mascarillas hechas con cinta adhesiva.....	- 54 -
Figura 3.24. a) Sustrato calentándose, b) depósito del woods metal sobre las rejillas de la mascarilla, c) electrodos resultantes al retirar la mascarilla.....	- 55 -
Figura 3.25. a) Muestra con película delgada, b) Mascarilla sobre el sustrato, c) Electrodo obtenidos, d) Otra vista de los electrodos.....	- 55 -
Figura 3.26. a) Sustrato con la película delgada calentándose sobre una parrilla, b) Sustrato con la mascarilla, c) Rejillas de las mascarillas con las hojuelas de metal de wood, d) Sustrato con los electrodos depositados.....	- 56 -
Figura 3.27. Arquitectura de la celda solar orgánica elaborada.....	- 56 -
Figura 3.28. Diagrama de flujo para la construcción de una celda solar orgánica....	- 57 -
Figura 4.1. Espectro de 1H-RMN medidos para OIC2C.....	- 59 -
Figura 4.2. Espectro de 1H-RMN medidos para OIC5C.....	- 60 -
Figura 4.3. Espectros de absorbancia del compuesto OIC2C a una concentración de 1mg/25ml con diferentes disolventes.....	- 62 -
Figura 4.4. Espectros de transmitancia del compuesto OIC2C a una concentración de 1mg/25ml con distintos disolventes.....	- 64 -
Figura 4.5. Celda Orgánica obtenida.....	- 66 -
Figura 4.6. Transmitancia vs. Longitud de onda utilizando como disolvente el Etanol (C ₂ H ₆ O) en concentración 5mg/5ml.....	- 69 -
Figura 4.7. Curva del coeficiente de Absorción $\alpha(h\nu)$ utilizando como disolvente el Etanol (C ₂ H ₆ O).....	- 69 -
Figura 4.8. Transmitancia vs. Longitud de onda utilizando como disolvente el Diclorometano (CHCl ₂) en concentración 5mg/5ml.....	- 69 -
Figura 4.9. Curva del coeficiente de Absorción $\alpha(h\nu)$ utilizando como disolvente el CHCl ₂	- 69 -

Figura 4.10. Transmitancia vs. Longitud de onda utilizando como disolvente el Tetrahidrofurano (C₄H₈O) en concentración 5mg/5ml.....- 69 -

Figura 4.11. Curva del coeficiente de Absorción α (hv) utilizando como disolvente el C₄H₈O.- 69 -

Figura 4.12. Grafica de fotoconductividad.....- 71 -

ACRÓNIMOS

BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
EG	Energía gap
Si	Silicio
Ge	Germanio
GaAs	Arseniuro de galio
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía – Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía – Highest Occupied Molecular Orbital
C ₆₀	Buckminsterfullereno
OFET	Transistor Orgánico de Efecto de Campo – Organic Field Effect Transistor
OLEDs	Diodos Orgánicos Emisores de Luz – Organic Light Emitting Diodes
OPV	Celda Solar Orgánica – Organic Photo Voltaic
ITO	Oxido de Indio Estaño – Indium Thin Oxide
BHJ	Heterounión en volumen - Bulk Heterjunction
P3HT	Politiofeno
PCBM	Phenyl-c61.butyric acid methyl ester
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)

PFB	Poly(9,9-dioctylfluorene-co-N,N')
GPOM	Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia
PT	Politiofeno
PPy	Polipirrol
PPP	poli(p-fenileno)
PPV	Poli(p-fenilenvinileno)
PPE	Poli(p-fenilenetileno)
THF	Tetrahidrofurano
OIC2C	Bis (octilox) tereftaldehido
OIC5C	Bis (octilox) tereftaldehido
RMN	Resonancia Magnética Nuclear

RESUMEN

El trabajo realizado en esta tesis consistió en sintetizar dos compuestos orgánicos con características físicas de semiconductor, es decir con banda de absorción del gap óptico menor o igual a 2.3 eV y que presente enlaces conjugado dobles y simples de forma alternada para su posible uso como capa activa en celdas solares. Dicha capa activa es donde se lleva a cabo la transformación de la radiación electromagnética proveniente de la luz del sol en corriente eléctrica.

Los materiales sintetizados pertenecen a la familia de compuestos de tipo imina, y la ruta de síntesis fue la convencional, en este tipo de síntesis los reactivos se dejaron reaccionar por 24 horas con tolueno como disolvente y a una temperatura 100 grados, de esa forma se obtuvieron los compuestos denominados OIC2C y el OIC5C en sólido basados en la materia prima bis octyl-diamiline y bis octyl-fluoreno, respectivamente.

Para saber si los materiales que se habían sintetizado eran los que se esperaban, se realizó una caracterización química que consistió en una Resonancia Magnética Nuclear y así se corroboró que si eran los materiales que se estaban buscando.

Una vez obtenidos los compuestos se realizó una caracterización óptica que consistió en obtener los espectros de absorbancia y de transmitancia. La caracterización se realizó en solución, se usaron diferentes disolventes para conocer la influencia de estos en las propiedades de absorción de la luz. Se calcularon los coeficientes de absorción de los compuestos y posteriormente se obtuvieron de las curvas los valores de la energía de banda prohibida o también llamado gap óptico obteniendo un valor de 2.3 eV. Este valor está dentro de los valores reportados en la literatura para semiconductores orgánicos y con esto se comprobó que los materiales sintetizados tienen potencial para ser usados como capa activa en la celda solar.

También se realizó la fabricación de celdas solares orgánicas, usando P3HT y PCBM como capa activa de la celda solar con la finalidad de establecer la metodología de referencia de fabricación de celdas solares y posteriormente fabricar una celda solar con los materiales sintetizados en este trabajo.

Se realizó la caracterización eléctrica de las celdas solares fabricadas como referencias y las fabricadas con los materiales sintetizado en esta tesis.

Se reporta que el material sintetizado presenta mejores propiedades para fabricar OLEDs.

INTRODUCCIÓN

En el mundo las fuentes principales para la generación de energía eléctrica son los combustibles fósiles, que por supuesto no son renovables y tienen un impacto negativo al medio ambiente. Además de lo anterior, actualmente las reservas mundiales de estos combustibles han disminuido y la demanda energética año a año es mayor, por ende se han buscado nuevas fuentes de energía renovables, que sean más económicas y que tengan una menor afectación hacia el medio ambiente (Vigil galan , 2008).

Una estimación del crecimiento en la capacidad de generación eléctrica mundial realizada por el departamento de Energía de Estados Unidos arroja que el incremento anual en la generación de energía será de aproximadamente 1.6% anualmente (U.S. Energy Information Administration, 2013).

Las fuentes de energía renovables más explotadas en la actualidad son la energía eólica y la energía solar debido a la disponibilidad que presentan. Para el año 2040 se espera que las fuentes de energía renovables ocupen un 26.6% de la generación de energía eléctrica, para de esta manera disminuir el uso de carbón, gas y otras fuentes de energía poco rentables (Secretaría de Energía, 2013).

La energía solar es la fuente energética con mayor potencial, esto se debe a que la cantidad de energía que recibe el planeta a diario es mayor a la demanda energética anual y equivale a 1.4×10^{30} J (Mishra, Angewandte Chemie).

La conversión de energía solar a eléctrica es lograda mediante el efecto fotoeléctrico, y los dispositivos encargados de llevar a cabo esa conversión son las celdas solares. Estas celdas son fabricadas de materiales inorgánicos tales como el silicio, este tipo de celdas han reportado eficiencias de conversión de potencia eléctrica superiores al 20 % (J.L, 2011). El incremento en la generación de energía eléctrica a través de celdas solares ha tenido un incremento anual del 50 % (International Energy Agency, 2013).

La capacidad de una zona para la conversión de energía solar a eléctrica depende de la radiación que incida en el lugar. Debido a que México se encuentra ubicado en el llamado cinturón solar y recibe 5kWh por m^2 al día haciendo que sea un sitio ideal para

la inversión de proyectos de energía solar fotovoltaica. En el 2012 México genero 14,501 MW a través de fuentes renovables de las cuales 36.8 MW corresponde a la generación fotoeléctrica a través de paneles solares (Cardona, 2013). Las ventajas que presenta la generación fotovoltaica son la abundancia del recurso solar, la escalabilidad, la independencia de la red eléctrica y también que la instalación y el mantenimiento son mínimos (Gerling Sarabia, 2013).

Como ya se mencionó la tecnología de las celdas solares actuales está basada en semiconductores inorgánicos, y a pesar de la eficiencia actual que presentan, tienen aspectos negativos que impiden que la explotación de esta tecnología avance, uno de esos aspectos es que los procesos de fabricación de los paneles solares son demasiado costosas, además los residuos generados por las condiciones de fabricación especializadas son agresivos con el ambiente (J.L, 2011). Por lo anterior se han buscado nuevos materiales que suplan las funciones de los semiconductores inorgánicos.

La alternativa a los materiales inorgánicos son los sistemas conjugados orgánicos basados en semiconductores orgánicos. Estos nuevos materiales permiten que los costos de fabricación se abaraten ya que los procesos y condiciones que se requieren para la manufactura de los dispositivos fotoeléctricos no son complejos ni necesitan condiciones especiales, además que los materiales empleados también son económicos. Otra de las ventajas que presentan los semiconductores orgánicos es su transparencia y flexibilidad, por lo que pueden tener bastantes aplicaciones. Algunos de los dispositivos que se manufacturan a partir de semiconductores orgánicos son los OLEDs, OFETs, y las ya mencionadas las celdas solares (J.L, 2011).

Sin embargo existe un problema con las celdas solares orgánicas actuales, la eficiencia de conversión de energía es baja en comparación con las inorgánicas. Además el tiempo de vida también es muy reducido, estas tienen una duración de meses o semanas. A nivel mundial se tienen reportados valores de eficiencia del 12%, sin embargo en México se tienen eficiencias reportadas de alrededor del 6%. Para que la tecnología de semiconductores orgánicos tenga la capacidad de competir con los dispositivos fabricados con silicio es necesario que alcancen eficiencias de conversión por encima de 10%, que alcancen por lo menos 10 años de la estabilidad operacional, y que sean

industrialmente viables (Gerling Sarabia, 2013). Todo lo anterior lleva al estudio y desarrollo de nuevos materiales orgánicos, para que los dispositivos puedan cubrir las necesidades planteadas.

El presente trabajo consiste en realizar la síntesis de nuevos semiconductores orgánicos de la familia de las oligoiminas conjugadas, con la finalidad de estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas, la importancia de la ruta de síntesis, para así conocer su potencial para ser depositados en películas delgadas y construir una celda solar orgánica con los compuestos obtenidos.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS

La síntesis de oligoiminas conjugadas, mediante reacciones de condensación a reflujo, provee materiales semiconductores de bajo peso molecular, que además de ser monodispersos, poseen propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas puras, en comparación con los polímeros análogos.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar compuestos conjugados de tipo oligofenileniminas por síntesis convencional y estudiar sus propiedades ópticas para posibles aplicaciones en celdas solares orgánicas como capa activa de la misma.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar la familia de oligofenileniminas conjugadas por el método convencional.
2. Caracterización química de los compuestos sintetizados.
3. Caracterización óptica de los compuestos sintetizados
4. Depositar películas delgadas sobre substratos de vidrio y electrodos de metal de Wood para las mediciones eléctricas.
5. Fabricar celdas solares de referencia utilizando los materiales P3HT y PCBM
6. Fabricar celdas solares utilizando como capa activa los compuestos sintetizados en este trabajo y comparar su eficiencia con las celdas solares de referencia.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

I.1. SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS

Según la teoría de bandas cuando los átomos se encuentran alejados entre sí, de tal forma que no existe interacción entre ellos, se dice que los átomos se encuentran aislados. Por el contrario cuando N átomos se encuentran muy cercanos ocurre una interacción de los N orbitales atómicos, esta interacción da pie a la formación de bandas de energía permitidas, que son conocidas como bandas de valencia y bandas de conducción. La banda de mayor energía, vacía o parcialmente llena, se denomina Banda de conducción (BC) y se forma por la interacción de los N orbitales atómicos " p ", mientras que la Banda de valencia (BV) es la banda de menor energía, y esta se forma a causa de la interacción de los N orbitales atómicos " s ". Existe otra región que se ubica entre las bandas energéticas y que no pueden ser ocupadas por los electrones y se le conoce como banda prohibida o barrera energética, en la figura 1.1 se presenta el modelo de bandas más sencillo, en el cual las bandas se consideran planas (Quintero Torres, 1996).

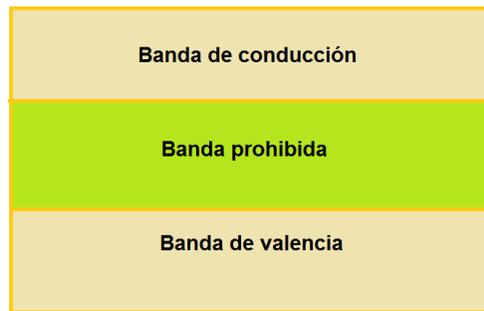


Figura 1.1. Modelo de bandas de energía.

De acuerdo a la distancia que separa a las bandas permitidas, los materiales se pueden clasificar en tres formas según se observa en la figura 1.2. Uno de ellos son los materiales aislantes, en los que el número de electrones es el necesario para completar una cierta cantidad de bandas de energía. La última banda llena se encuentra separada de la próxima banda vacía por una región de energía prohibida EG ("gap" de energía,

con unidades en eV) que es demasiado grande, con lo que temperaturas físicamente posibles, no se pueden excitar electrones para que hagan un salto de banda a banda, de modo que es muy difícil la circulación de una corriente (Quintero Torres, 1996).

Otro tipo de material son los conductores los cuales poseen bandas energéticas muy próximas o superpuestas, por lo que los electrones siempre encontraran estados libres en su movimiento a través de la red dando pie a la conducción de corriente (Quintero Torres, 1996).

Y por último se encuentran los materiales semiconductores, en los que el ancho de la región prohibida es lo suficientemente pequeño como para que exista una probabilidad apreciable de que los electrones ubicados en la banda de valencia adquieran la energía necesaria para llevar a cabo la transición hacia la banda de conducción, para de esa forma se inicie un proceso de conducción (Quintero Torres, 1996).

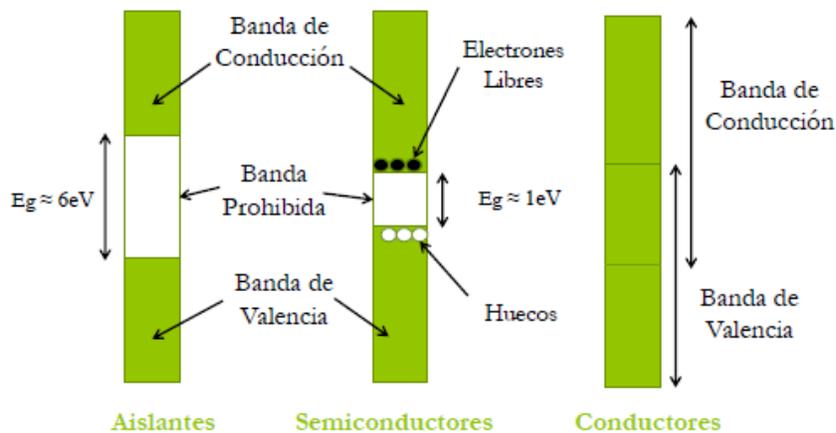


Figura 1.2. Diferencia entre la banda prohibida para aislantes, semiconductores y conductores (Quintero Torres, 1996).

Lo que se describe anteriormente solo es válido para materiales semiconductores inorgánicos, los cuales poseen una red cristalina definida que permite la formación de bandas de energía (Quintero Torres, 1996).

I.2. POLÍMEROS CONJUGADOS

I.2.1. Hibridación del carbono

La hibridación consiste en una mezcla de orbitales puros en un estado excitado para formar orbitales híbridos equivalentes con orientaciones determinadas en el espacio. La *hibridación* es una teoría que permite justificar la geometría y propiedades de algunas moléculas que la teoría de enlace-valencia no puede justificar. El átomo de carbono presenta un proceso de hibridación o combinación de orbitales atómicos puros, dando nuevos orbitales atómicos híbridos. Al formar compuestos el átomo de carbono puede tener tres tipos de hibridación sp^3 , sp^2 y sp , estas hibridaciones dependerán del tipo de compuesto formado, derivados de alcanos (sp^3), alquenos, aldehídos, cetonas, ácidos etc., sp^2 , y alquinos, cianos, etc., sp (Moralez Ortiz & Sánchez Manzanares, 2003).

1.2.1.1 Hibridación tetraédrica o sp^3

La hibridación sp^3 (figura 1.3) ocurre cuando un carbono se une a través de enlaces sencillos con otros cuatro átomos, además este proceso de hibridación da como resultado la formación de una estructura tetraédrica (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

Algunos materiales que poseen este tipo de estructura son los alcanos, haluros de alquilo, alcoholes, éteres y aminas (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

El ángulo que corresponde a la estructura tetraédrica es de 109.5° . La hibridación se da como sigue: 1 orbital s + 3 orbitales p = 4 orbitales sp^3 , esto es 4 enlaces σ sigma de un carbono enlazada a 4 átomos (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

1.2.1.2 Hibridación Trigonal plana o sp^2

En la hibridación sp^2 un carbono se une con dos átomos de carbono a través de enlaces sencillos, figura 1.4, además el carbono mantendrá un enlace doble con otro átomo de carbono, y poseerá una geometría trigonal plana (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

Las olefinas, hidrocarburos aromáticos, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y derivados, poseen esta hibridación (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

El ángulo del enlace es de 120° , lo que forma una estructura de pirámide, en la realidad este tipo de hibridación se caracteriza por la presencia de un doble enlace carbono-carbono (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

El enlace doble se caracteriza por la presencia de un enlace σ (sigma) y un enlace π (pi).

La hibridación sp^2 es 1 orbital s + 2 orbitales p = 3 orbitales sp^2 (3 enlaces σ , carbono enlazado a 3 átomos). Como sobra 1 orbital p sin hibridar tendremos 1 enlace π disponible para formar un doble enlace, (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

1.2.1.3 Hibridación lineal o sp .

Aquí un carbono se une a dos átomos, y mantiene un triple enlace con uno de ellos. La forma es lineal ya que su ángulo de enlace corresponde a 180° , lo cual espacialmente corresponde a una línea recta, en término de enlaces corresponde a un enlace triple en el cual hay un enlace σ (sigma) y dos enlaces π (pi), figura 1.5, (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

Los orbitales sp se forman con 1 orbital s + 1 orbital p = 2 (2 enlaces σ , carbono enlazada a 2 átomos). Como sobran 2 orbitales p sin hibridar tendremos 2 enlaces π , los cuales pueden ser usados para dobles y triples enlaces (García Pérez, Olmo Lopez, Teijón Rivera, & García Albendea, 1996).

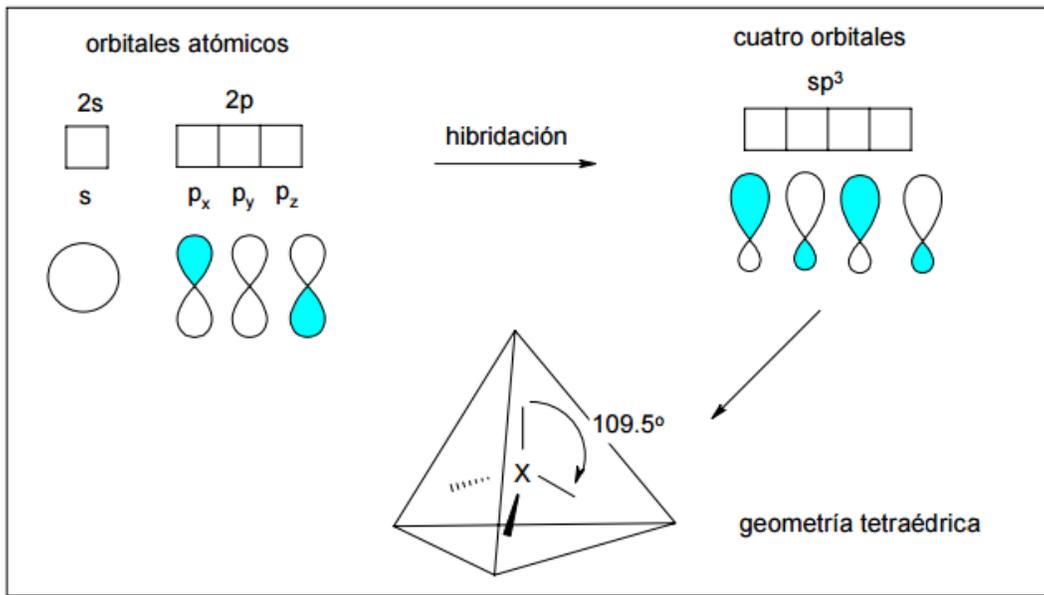


Figura 1.3. Hibridación sp^3 (G. Zorrilla, 2000).

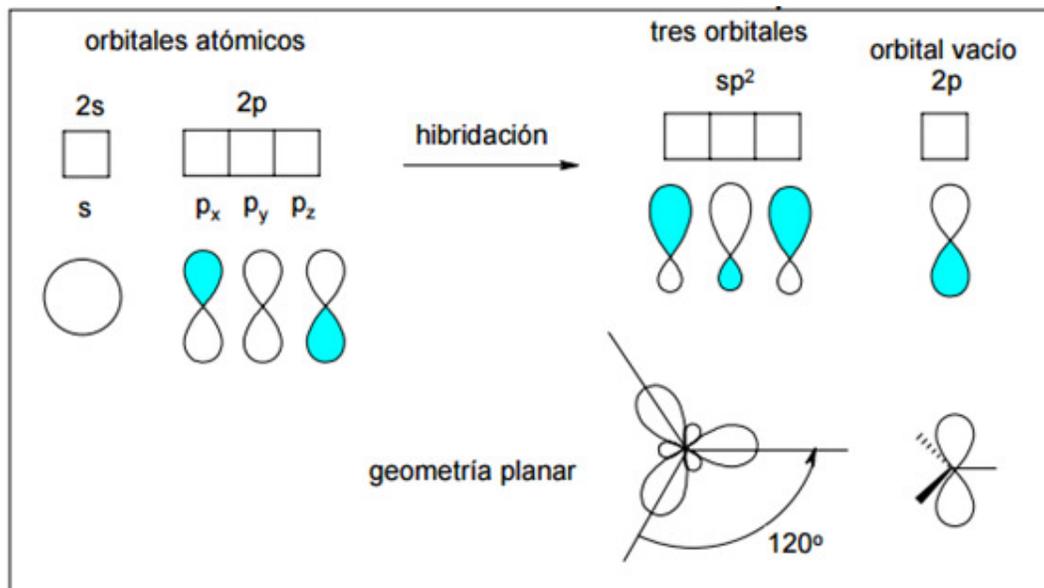


Figura 1.4. Hibridación sp^2 (G. Zorrilla, 2000).

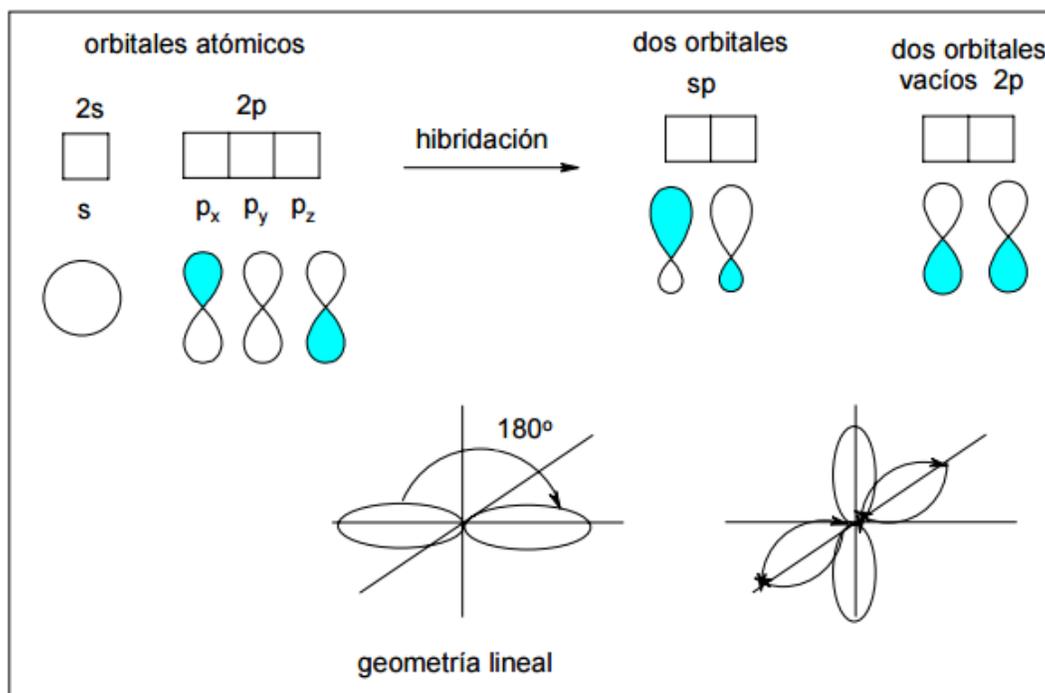


Figura 1.5. Hibridación sp (G. Zorrilla, 2000).

1.2.2. Polímeros conjugados

Un polímero se puede definir como la repetición de unidades básicas o monómeros, y estos están formados principalmente de átomos de carbono e hidrógeno (Ponce Ortiz, 2008).

Este tipo de materiales presentan un esqueleto aromático, en el que cada uno de los átomos de carbono tiene una hibridación sp^2 , en donde los tres orbitales sp^2 se distribuyen dentro del mismo plano alrededor del átomo de carbono. Además, cada átomo de carbono poseerá un orbital p_z , el cual es perpendicular a los orbitales sp^2 . De esa manera el esqueleto aromático está formado por enlaces σ entre los átomos de carbono debidos al solapamiento entre los orbitales sp^2 , y enlaces π debido al solapamiento de los orbitales p_z , figura 1.6. Además cuando ocurre el solapamiento de los orbitales p_z se da lugar a un orbital enlazante π , y un orbital antienlazante π^* , los cuales forman el LUMO y HOMO, que en semiconductores inorgánicos sería

equivalente a la banda de valencia y a la banda de conducción respectivamente (Garcia Moreno, 2012).

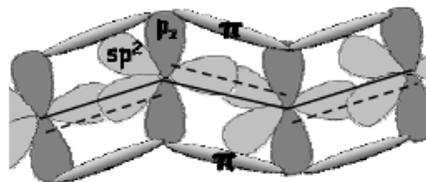


Figura 1.6. Unión entre dos átomos de carbono con una hibridación sp^2 (Garcia Moreno, 2012).

Al igual que en los semiconductores inorgánicos, a la brecha energética ubicada entre el HOMO y el LUMO se le conoce como banda prohibida o bandgap. Además cabe mencionar que el número de unidades repetidas dentro del sistema del polímero conjugado determinara la distancia entre las bandas energéticas, esto se esquematiza en la figura 1.7., (Garcia Moreno, 2012)

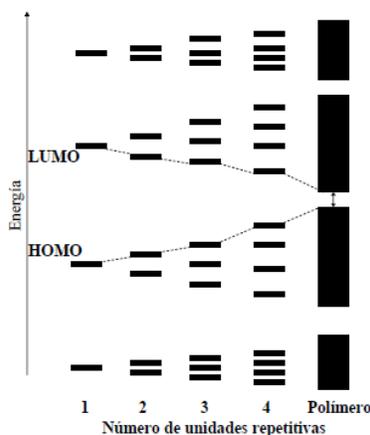


Figura 1.7. Formación de bandas en un semiconductor orgánico en función del número de unidades repetitivas (Garcia Moreno, 2012).

La banda prohibida típica para un semiconductor orgánico oscila entre 1.5 y 4.0 eV. Esa banda prohibida no solo dependerá de la distancia entre el HOMO y el LUMO, sino que además el tamaño de esa banda estará relacionada con la longitud de la cadena (en el caso de polímeros), la planaridad, la alternancia de la longitud de enlace, así como la presencia de impurezas dadoras y aceptaras de electrones. Hay que mencionar que las

propiedades ópticas de un semiconductor orgánico quedan determinadas por el tamaño de la banda prohibida (Garcia Moreno, 2012).

I.3. SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS.

I.3.1. Semiconductores orgánicos

Las estructuras moleculares de gran cantidad de materiales que presentan propiedades de aislante pueden ser modificadas de tal manera que presenten propiedades similares a los semiconductores inorgánicos, esto se logra al añadir impurezas a la estructura del material aislante, consiguiendo así materiales semiconductores orgánicos extrínsecos. Este proceso es llamado dopaje al igual que en los semiconductores inorgánicos. El dopaje puede ser llevado a cabo a través de dos rutas, ya sea por dopaje químico o electroquímico (Choy M., 2002).

El dopaje químico es aplicado cuando es necesario tener dopajes en altas concentraciones y ocurre cuando se añaden agentes químicos dopantes de tipo p al semiconductor orgánico, los cuales tienen la capacidad de remover electrones de la banda de valencia (fenómeno de oxidación) o de tipo n que tienen la capacidad de agregar electrones a la banda de conducción del compuesto orgánico (fenómeno de reducción). Cuando ocurre una oxidación en el material, se mantiene la neutralidad mediante la adición de aniones, cargas negativas, y cuando el material se reduce, la neutralidad se mantiene mediante la adición de cationes, cargas positivas (Shirakawa, Louis, MacDiarm, Chiang, & Heeger, 1977).

I.3.2. Clasificación de los semiconductores orgánicos

De acuerdo a la familia de los compuestos, los semiconductores orgánicos se pueden dividir en: oligoacenos, pequeñas moléculas, polímeros, sistemas discóticos, complejos de transferencia de carga, fullerenos, nanotubos y grafenos (Garcia Moreno, 2012).

Oligoacenos: Poseen estructuras cristalinas que se encuentran bien definidas, algunos ejemplos son el pentaceno, que posee 5 unidades repetitivas, el tetraceno, con 4 unidades repetitivas. En estos sistemas las propiedades de transporte de carga se ven afectadas por las interacciones $\pi - \text{stacking}$, en la figura 1.8 se muestran algunos ejemplos de estos compuestos (Pope & E. Swenberg, 1996).

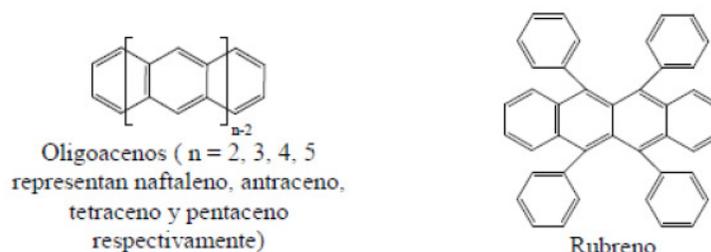


Figura 1.8. Ejemplos de Oligoacenos (Garcia Moreno, 2012).

Oligómeros y polímeros: Los polímeros están formados por la repetición de un número ilimitado de monómeros. La estructura electrónica y propiedades de estos sistemas dependerán del grado de conjugación a lo largo del esqueleto molecular. Los oligómeros, a diferencia de los polímeros poseen un número finito de monómeros, y pueden ser considerados como moléculas pequeñas. Además, los oligómeros ofrecen una gran versatilidad debido a que sus propiedades físicas y químicas se pueden alterar con facilidad. Los materiales conjugados en esta tesis pertenecen a esta categoría, y de los cuales se estudian las propiedades ópticas en este trabajo entran dentro de esta clasificación (Fichou & Mater, 2000). A continuación se muestran algunos ejemplos de estos sistemas, figura 1.9.

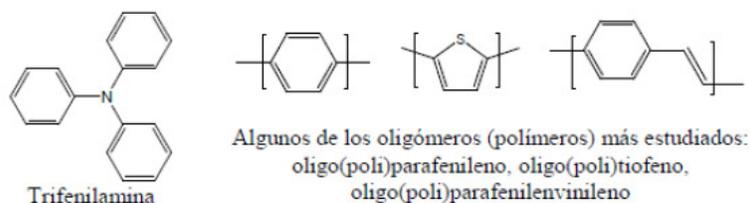


Figura 1.9. Ejemplos de Oligómeros y polímeros (Garcia Moreno, 2012).

Sistemas dicóticos: Estos sistemas están formados por un núcleo aromático funcionalizado por varias cadenas laterales, el cual permite la organización en columnas casi monodimensionales, por lo que el transporte de carga en estos sistemas será en un

solo sentido y se verá afectado por las interacciones π – *stacking* entre moléculas vecinas, en la figura 1.10 se ejemplifican algunos de estos sistemas (Coropceanu, y otros, 2007).

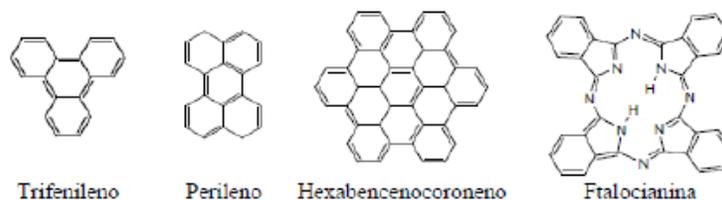


Figura 1.10. Ejemplos de sistemas dicóticos (García Moreno, 2012).

Complejos y sales de transferencia de carga: son aquellos sistemas en los que se produce una transferencia de carga parcial entre una molécula dadora y otra aceptora, dando lugar a un compuesto de tipo iónico, en la figura 1.11 se presentan algunos ejemplos de estos sistemas. El solapamiento que ocurre entre las nubes π de moléculas adyacentes conduce a una ruta de deslocalización que permite tener una movilidad elevada de electrones desapareados a través de apilamientos (García Moreno, 2012).

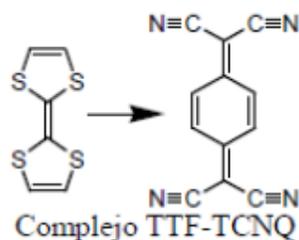


Figura 1.11. Ejemplos de complejos y sales de transferencia de carga (García Moreno, 2012).

Fullerenos, Nanotubos y Grafenos: Los fullerenos constituyen la tercera forma alotrópica del carbono, junto con el grafito. Uno de los fullerenos más conocidos es el C_{60} , el cual está formado por 60 átomos de carbono ubicados sobre una superficie esférica, en la que cada uno de los átomos está unido a tres vecinos a través de orbitales híbridos sp^2 . Cabe mencionar que el C_{60} presenta propiedades de material semiconductor tipo n, esto gracias a que el material presenta bajos niveles de energía LUMO, lo que le permite la inyección de carga con facilidad, además presentan

movilidades cercanas a los $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Otro punto a mencionar es que los derivados del C_{60} presentan el fenómeno de superconductividad (Brabec, Sariciftci, & Hummelen, 2001).

Los nanotubos son estructuras tubulares de carbono que poseen diámetros de nanómetros (Bosh Coch, 2014). Los nanotubos presentan muy buenas propiedades eléctricas y mecánicas, lo que les permite tener aplicaciones en dispositivos electrónicos de tamaños nanométricos (Garcia Moreno, 2012).

El grafeno es una estructura nanométrica que posee una apariencia que se asemeja a una capa de panal de abejas debido a su configuración atómica hexagonal. Está formada por una sola capa de átomos de carbono (Rodríguez González & Vasilievna Kharissova, 2008). Además presenta excelentes propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas, esto gracias a que este tipo de estructuras posee una gran aromaticidad que permite que los electrones π se deslocalicen a lo largo de la capa de grafeno. En la figura 1.12 se muestran las estructuras del fullereno, el nanotubo y el grafeno (Garcia Moreno, 2012).

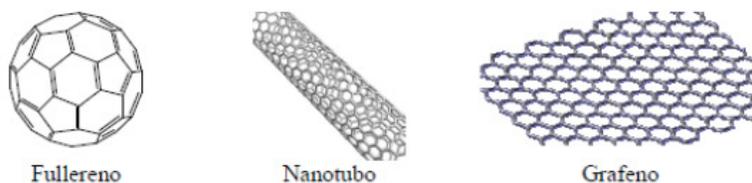


Figura 1.12. Estructura del fullereno, nanotubos y grafeno (Garcia Moreno, 2012).

1.3.3. Aplicaciones de los semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos son materiales de fácil procesabilidad, los cuales poseen una movilidad de carga adecuada y niveles altos de luminiscencia y la flexibilidad mecánica, esto los hace ser considerados como la nueva generación de materiales. Algunas aplicaciones de estos materiales son las pantallas flexibles, celdas solares o músculos artificiales. A continuación se mencionaran algunas de las aplicaciones más destacadas de los semiconductores orgánicos (Mas Torrent & Rovira, 2009).

I.3.3.1 Transistores de efecto de campo: OFETs

Un transistor es un dispositivo electrónicos semiconductor el cual puede trabajar como amplificador, conmutador, oscilador, o rectificador. El primer transistor se desarrolló en 1948 por Bardeen, Shockley y Brattain, haciendolos acreedores al Premio Nobel de Física en 1956, sin embargo no fue hasta la década de los 80s que se fabricó el primer OFET con materiales orgánicos (Garcia Moreno, 2012).

Un transistor de efecto de campo es un dispositivo que consta de tres terminales en las que la corriente a través del semiconductor conectado a dos terminales (fuente o source y sumidero o drain) se controla aplicando un voltaje en la tercera terminal (puerta o gate). Esta tensión aplicada (V_G) induce un campo eléctrico a través del dieléctrico en el que el semiconductor está depositado y causa la formación de una capa de acumulación de cargas en la interfase. Luego, mediante la aplicación de una diferencia de voltaje entre los contactos source-drain (V_{SD}) es posible medir la intensidad de corriente (I_{SD}) entre ellos (Mas Torrent & Rovira, 2009). A continuación se describen las dos arquitecturas básicas de un OFET, figura 1.13:

- De contacto en la parte superior (top contact): en esta configuración los electrodos source y drain se depositan sobre el semiconductor orgánico.
- De contacto en la parte inferior (bottom contact): en esta distribución el semiconductor es depositado sobre los electrodos (Garcia Moreno, 2012).

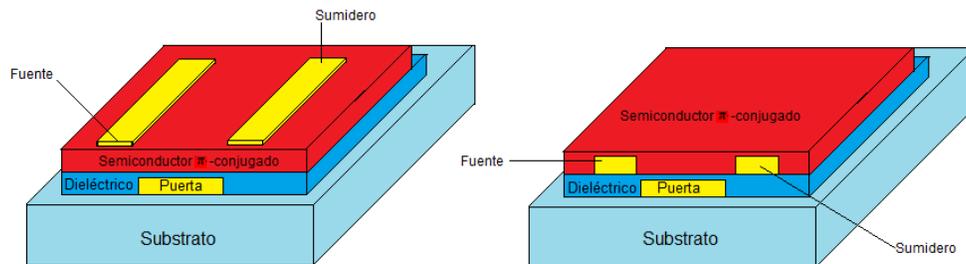


Figura 1.13. Estructuras de un OFET: top contact (lado derecha), bottom contact (lado izquierdo).

I.3.3.2 Diodos orgánicos emisores de luz: OLEDs

El efecto de la electroluminiscencia fue descubierto en la década de los setentas, pero fue entre 1987 y 1990 que se desarrollaron los primeros OLEDs basados en pequeñas moléculas orgánicas y polímeros como sustancias electroluminiscentes. El continuo desarrollo de esta tecnología ha permitido desarrollar diferentes dispositivos tales como pantallas planas, móviles, y portátiles (Torres, 2002).

En la arquitectura de un OLED la capa del material semiconductor orgánica es intercalada entre dos electrodos, el cátodo que generalmente es de calcio o aluminio y un ánodo de ITO. A continuación se muestra la figura 1.14 en la cual se muestra la arquitectura básica de un OLED (A. González & Aguilar P., 2010).

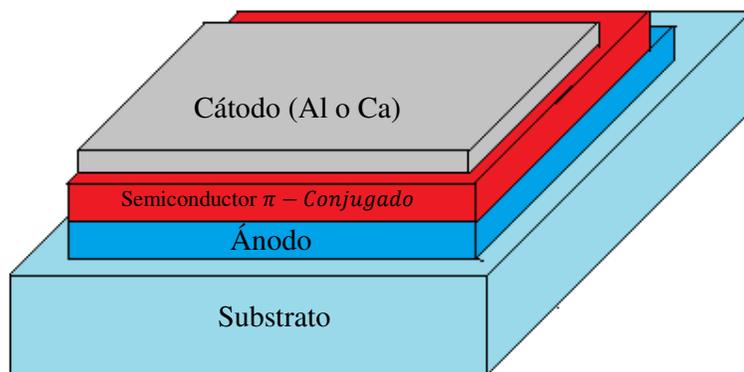


Figura 1.14. *Arquitectura básica de un OLED.*

El fenómeno de electroluminiscencia consta de las siguientes cuatro etapas:

1. Inyección de cargas positivas y negativas desde el ánodo y cátodo
2. Transporte de la carga.
3. Recombinación de las cargas para formar un excitón.
4. Relajación radiativa hacia el estado fundamental mediante la emisión de un fotón (García Moreno, 2012).

I.3.3.3 Celdas Solares Orgánicas OPVs

A partir del descubrimiento del efecto fotovoltaico se desarrolló la primera celda de silicio la cual sirvió como punto de partida para el uso de la energía solar como energía alterna. (Guerra Martínez, 2009) Las celdas solares funcionan inversamente a los OLEDs y las etapas que intervienen en la conversión de energía solar a energía eléctrica son las siguientes:

1. Absorción de luz por la capa del polímero conjugado, generando así excitones.
2. Migración de los excitones hacia la región de la interface.
3. Separación de cargas.
4. Transporte de carga hacia los electrodos.
5. Almacenamiento de la carga en los electrodos (García Moreno, 2012).

A continuación se muestra una figura 1.15 la cual representa la generación de corriente eléctrica en una celda solar orgánica.

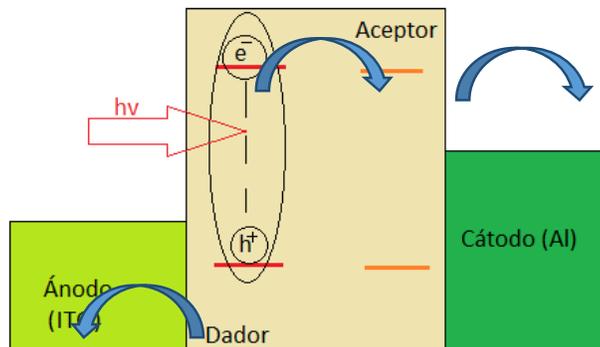


Figura 1.15. Generación de corriente eléctrica en una OPV.

I.3.4. Aspectos comunes

En los OFETs la movilidad determinará la corriente entre el electrodo source y el drain, mientras que la inyección de carga eficiente permitirá que existan los suficientes portadores de carga. Por otro lado en OLEDs y OPVs cuando la movilidad de los portadores de carga es similar la eficiencia de la recombinación/separación de cargas se maximiza, con lo que también se favorece que se encuentren/separen rápidamente las

cargas, favoreciendo de esta manera la eficiencia del dispositivo (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

Por lo anterior se puede mencionar que los mecanismos de inyección de carga y movilidad de portadores de carga en semiconductores orgánicos son dos puntos de suma importancia que deben ser considerados para el desarrollo de nuevos materiales (García Moreno, 2012).

I.4. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Con el descubrimiento del efecto fotovoltaico, proceso mediante el cual se genera un potencial eléctrico a través de la conversión de luz solar, se desarrolló la primera celda solar la cual empleaba materiales inorgánicos tales como el silicio. La finalidad de lo anterior fue buscar alternativas para la generación de energía. Posteriormente se encuentran materiales poliméricos orgánicos que presentan propiedades similares a los semiconductores inorgánicos, con lo que se comienzan a desarrollar celdas fotovoltaicas orgánicas (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

Una celda solar típica está formada por una capa positiva (p) y una negativa (tipo n), ambas capas son intercaladas formando una juntura p-n, (Maldonado Rivera, 2012).

1.4.1. Operación básica de las celdas solares orgánicas.

Las etapas básicas implicadas en la conversión de luz a energía eléctrica son las siguientes, figura 1.16:

1. Absorción de luz en la capa orgánica. Cuando hay incidencia de luz sobre la celda solar, esa luz es absorbida por el material orgánico y se producen excitones. Un excitón es un par electrón-hueco el cual se encuentra unido por atracción coulombiana.
2. Migración de los excitones hacia la interface con el material aceptor.
3. Disociación de los pares electrón-hueco debido al proceso de transferencia electrónica entre las capas dadoras y aceptoras, con lo que se generan portadores de carga libre.

4. Transporte de carga a los electrodos. En esta etapa los huecos y electrones libres emigran a sus respectivos electrodos, lo anterior produce un voltaje y una corriente.
5. Almacenamiento de las cargas en los electrodos (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

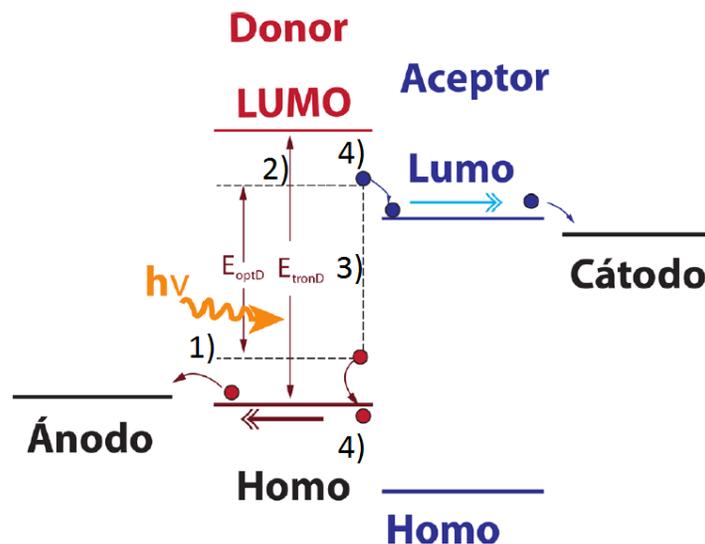


Figura 1.16. Procesos básicos que ocurren dentro de la capa absorbente de una celda solar orgánica (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

I.4.2. Tipos de celdas solares orgánicas

I.4.2.1 Celdas solares orgánicas de una sola capa.

Las celdas solares de una sola capa fueron los primeros modelos desarrollados, estas estaban formadas solamente de una capa de polímero conjugado entre dos electrodos metálicos que tenían como función la generación de un campo eléctrico. Sin embargo los polímeros conjugados poseen una constante dieléctrica baja, por lo que no se liberan electrones ni huecos en la primera fotoexcitación, si no que se forma un excitón que debido al efecto schottky se disocia al entrar en contacto con el cátodo, para así generar portadores de carga libre que migran hacia su respectivo electrodo, de esta forma se genera una corriente eléctrica. Los excitones generados solo poseen unas decenas de eV , por lo que la eficiencia de conversión de potencia es limitada a un 0.1 %. A continuación se muestra la figura 1.7 en la cual se puede apreciar la composición y el

diagrama de bandas de energía en las celdas de una sola capa (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

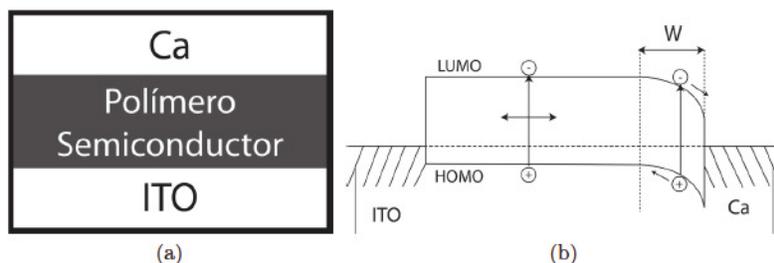


Figura 1.17. (a). Esquema de una celda solar de una sola capa. (b). Brecha energética entre el HOMO y el LUMO en celdas de una sola capa (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

I.4.2.2 Celdas solares orgánicas bicapa

Debido a que las celdas de una sola capa presentan eficiencias de conversión muy bajas se buscó tener una arquitectura similar a la de las celdas inorgánicas, por lo que están basadas en la heterounión de dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y de potenciales de ionización (Guerra Martínez, 2009).

En este tipo de celdas los materiales se depositan de forma secuencial, una sobre la otra y entre los dos electrodos. Gracias a esto la disociación del excitón en la interface de los dos materiales es favorecida, así los electrones migraran al material aceptor y los huecos al material aceptor, para así generar una corriente eléctrica (Guerra Martínez, 2009).

El inconveniente que presenta esta arquitectura es que el excitón fotogenerado se disocia en una longitud de difusión aproximada de 10 *nm* esto dentro de la interface donor/aceptor, y cuando se fabrica este tipo de celdas la interface resulta con una longitud mayor a los 10 *nm*, por lo que la eficiencia que alcanzan este tipo de celdas es de aproximadamente 3%. A continuación se muestra este tipo un esquema de este tipo de celdas figura 1.18, (Guerra Martínez, 2009).

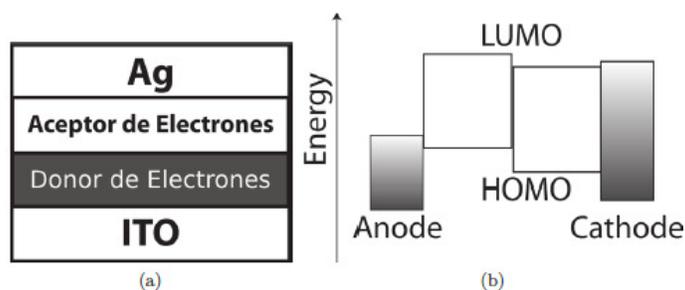


Figura 1.18. (a). Arquitectura de una celda orgánica bicapa. (b) Distribución de las bandas de energía en celdas bicapa (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

I.4.2.3 Celdas BHJ (Bulk Heterjunction) o Heterounión en volumen.

En busca de obtener mejores rendimientos en las celdas orgánicas se encontró una nueva forma para la distribución de los materiales donadores y aceptores. Este tipo de celdas (heterounión) poseen como capa activa una película delgada con un espesor aproximado de 100 nm, la cual se compone de una mezcla homogénea de un polímero semiconductor altamente conjugado (material donador) y algún derivado de fullereno (material aceptor), quedando de esa manera en cualquier punto de la película delgada podemos hallar una mezcla donador/aceptor (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

En la figura 1.19 se esquematiza la arquitectura de una celda BHJ. Con lo anterior se le da solución al problema presentado en las celdas bicapa, ya que aumentan las interfaces entre los dos materiales, por lo que la distancia entre ellos disminuye, además se favorece el proceso de disociación del excitón y se disminuyen los procesos de recombinación, los factores anteriores permiten tener celdas con una eficiencia mayor, en la figura se esquematiza la generación de carga en celdas BHJ (Hoppea & Serdar Sariciftc, 2004).

Las celdas solares BHJ tienen una eficiencia máxima reportada de alrededor del 8.3%. La capa activa está formada generalmente por la mezcla de P3HT para el material donador y PCBM, derivado del fullereno, este como material aceptor. Cuando estas celdas son expuestas a la luz, esta atraviesa el sustrato transparente, el cual puede ser vidrio alcalino o polietileno, después que la luz atraviesa el sustrato la capa activa absorbe gran cantidad de esa luz, con lo que se genera una fotocorriente al interior del dispositivo, figura 1.20. Para el contacto inferior generalmente se usa ITO, ya que debe

poseer la capacidad de conducir huecos y para el contacto superior se usa una película de aluminio. (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012)

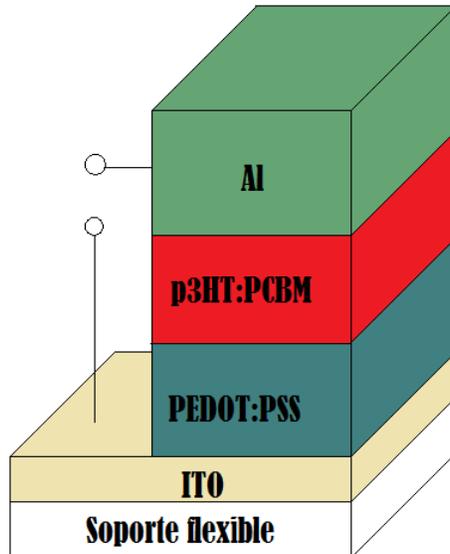


Figura 1.19. Arquitectura de una celda BHJ.

Se han realizado diversos estudios para conocer los factores que pudieran afectar la eficiencia de la celda. Entre esos factores se sabe que la morfología, los nuevos polímeros utilizados, los nuevos derivados de fullereno, y las arquitecturas de la celda empleadas, tendrán influencia en el desempeño del dispositivo.

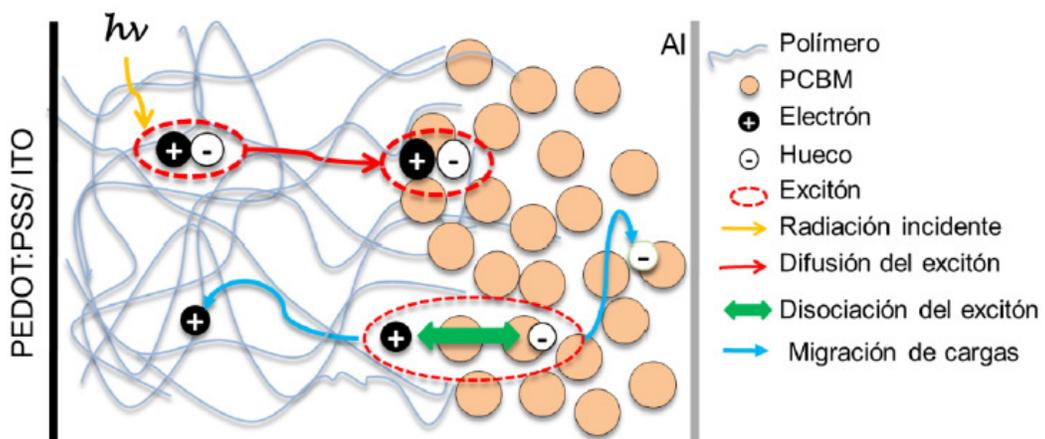


Figura 1.20. Generación de carga en celdas solares BHJ (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

Los requisitos que debe cumplir un polímero para que pueda ser aplicado en celdas es que sea capaz de fotogenerar cargas de manera eficiente a través de la absorción de la radiación solar, además debe ser altamente conjugado para que así las cargas se puedan transportar con facilidad (Maldonado Rivera, 2012).

Buscando otras alternativas en la arquitectura de las celdas, se han variado los materiales utilizados tanto para ánodos y cátodos, un ejemplo de esto es el uso del ZnO como cátodo y el PEDOT:PSS, Ag y tintas de plata como ánodo. Recientemente el GPOM hizo uso del metal de Wood para el depósito del cátodo, esto debido a que el Wood metal puede ser depositado sin la necesidad de un sistema de evaporación al vacío, lo anterior gracias a que la temperatura de fundición de este material es de tan solo 75 °C (Chamorro Coral & Urrego Riveros, 2012).

1.4.3. Caracterización eléctrica-óptica de celdas solares orgánicas

Este procedimiento consiste en medir la eficiencia de conversión (η) bajo una iluminación AM 1.5, el cual consiste en exponer la celda a una iluminación de entre 800 W/m^2 y 1000 W/m^2 . Los parámetros a emplear para realizar las mediciones, son representados gráficamente en la figura 1.21, y son el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el máximo voltaje de potencia (V_m), la máxima densidad de corriente de potencia (J_m) y el factor de llenado (FF). El factor de llenado y la eficiencia pueden ser calculados a través de las siguientes ecuaciones (Pérez Gutiérrez & Maldonado Rivera, 2013).

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}}$$

$$FF = \frac{V_m J_m}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}}$$

Donde P_{in} es la intensidad de iluminación incidente. Cabe mencionar que para obtener valores elevados en eficiencia de conversión eléctrica es necesario que los valores de V_{oc} , J_{sc} , y FF sean máximos. En la figura 1.22 se muestra un gráfico en el cual se muestran las diferentes eficiencias logradas con diferentes polímeros y las curvas típicas de corriente-voltaje (Pérez Gutiérrez & Maldonado Rivera, 2013).

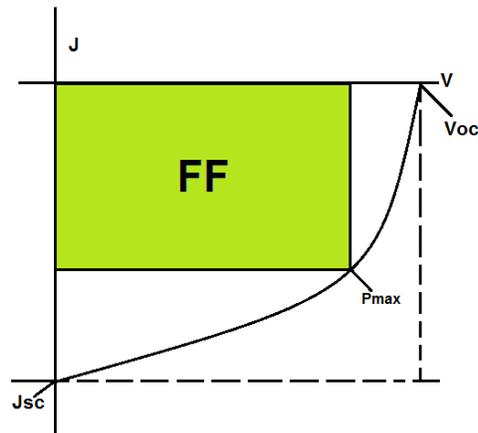


Figura 1.21. Gráfica J-V para una celda OPV típica. Geométricamente, el factor de llenado (FF) puede visualizarse como la razón de áreas del rectángulo verde y el rectángulo punteado $P_{max}/V_{oc}J_{sc}$.

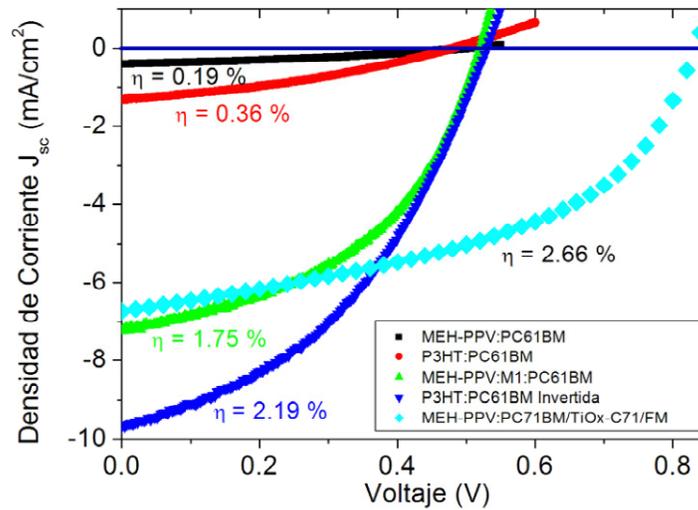


Figura 1.22. Eficiencias de conversión para diferentes polímeros semiconductores orgánicos.

I.5. DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS UTILIZANDO LA TÉCNICA DE CENTRIFUGADO

Las películas delgadas son un tipo de nanomateriales que presentan un espesor de entre 10 y 100 nm. El depósito de películas delgadas se aplica por ejemplo en celdas solares, transistores, foto-catalizadores. El desempeño de los dispositivos anteriores dependerá de las propiedades que posea la película. Estas propiedades son la estructura, el tamaño, la morfología, la composición, o el nivel de defectos. El método que se emplee para la

deposición de las películas delgadas estará directamente relacionado con las propiedades de la película (Nieto, Fernandez, Duran, & Moure, 1994).

Existen diversas técnicas por las cuales se puede hacer el depósito de películas delgadas. La deposición puede ser a partir de vapores, por láseres o a partir de solución. Sin embargo la mayoría de técnicas hacen uso de equipos que son demasiado costosos cosa que impide la experimentación como herramienta (Nieto, Fernandez, Duran, & Moure, 1994).

Sin embargo existe una técnica que es de bajo costo y que presenta excelentes resultados en la deposición de películas. Esta técnica es conocida como deposición por centrifugado, y es generalmente usada para depositar materiales semiconductores orgánicos los cuales no se pueden ser depositados por técnicas en las cuales el material puede sufrir de una degradación, como por ejemplo el depósito por evaporación térmica, cosa que afectaría el rendimiento de la película delgada. La técnica de centrifugado es una de las técnicas más sencillas para llevar a cabo el depósito de películas delgadas sobre sustratos planos (Pérez Morales, 2005).

Las películas obtenidas al ser depositadas por centrifugado generalmente son bastante uniformes, planas y de alta calidad. Sin embargo la calidad de la película dependerá directamente de la pureza del polímero a depositar, la velocidad a la que se haga el depósito, y la limpieza del sustrato donde se haga el depósito de la disolución (Pérez Morales, 2005).

El instrumento mediante el cual se lleva a cabo el depósito de las películas es conocido como spin-coater. Este instrumento posee un torno el cual tiene la función de inmovilizar el sustrato mediante vacío para que cuando se efectuó la rotación este quede sujeto. Al momento de preparar una película, el material a depositar debe estar disuelto y filtrado para minimizar la cantidad de impurezas que puedan afectar la película. El depósito de películas por spin se podría dividir en las siguientes cuatro etapas, figura 1.23:

1. Deposito: Se hace la deposición de una cantidad suficiente del material disuelto sobre el sustrato, el sustrato puede estar en reposo o girando a menos de 5000 rpm. El depósito de la disolución del material debe cubrir en exceso el sustrato, esto con el fin de evitar la evaporación del material disuelto, así como para asegurar la uniformidad de la película delgada. Anterior a realizar el depósito el sustrato debe estar limpio y debe ser sujetado.
 2. Spin up: El sustrato se hace girar de manera uniforme hasta que se alcance una velocidad deseada. Gracias a la fuerza centrífuga la solución del material polimérico se esparce en toda la superficie sustrato.
 3. Spin off: El sustrato se hace girar a una velocidad constante y a un tiempo determinado, por lo que la disolución sobre la superficie de este sufrirá un adelgazamiento y permitirá que la película resultante sea uniforme. El excedente de la solución será desalojado de manera violenta de la superficie del sustrato.
- Los factores que afectan la diferencia de espesor de la película a lo largo del sustrato pudiera ser la velocidad de rotación del spin-coater, la viscosidad de la solución y la tensión superficial.

Evaporación: Mientras que las tres etapas anteriores ocurren de manera secuencial, la evaporación del disolvente ocurre durante todo el proceso. Sin embargo la evaporación total del disolvente generalmente se realiza por algún tratamiento térmico. Esta etapa permitirá la compactación de la película (Pérez Morales, 2005).

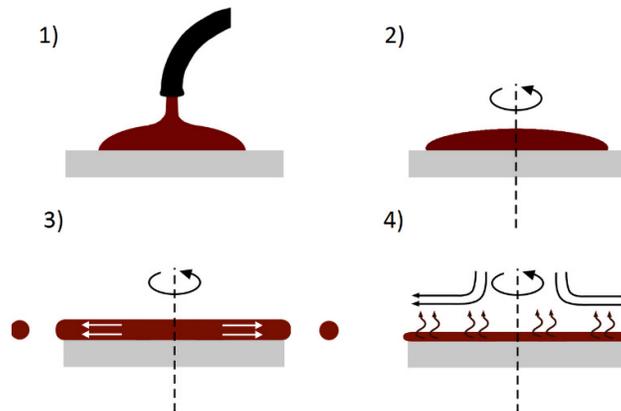


Figura 1.23. 1) Depósito de la disolución sobre el sustrato. 2) Spin up. 3) spin off. 4) Evaporación del disolvente (Pérez Morales, 2005).

El grosor de las películas se puede estimar ya que es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de giro. Visto lo anterior, se puede decir que el espesor de las películas dependerá directamente de las etapas tres y cuatro (Pérez Morales, 2005).

Las desventajas que presenta este tipo de depósito de películas delgadas es que a pesar de que el espesor de las películas se puede controlar relativamente variando la velocidad de rotación, la concentración de la disolución, o la temperatura, no se pueden fabricar películas gruesas. Otro inconveniente que presenta es que no se puede hacer un doble depósito, ya que una vez que se hace el depósito de una película si se intentara depositar otra sobre la película anterior esta se puede disolver. Además sí solo se buscara hacer el depósito en lugares específicos tampoco sería posible, ya que con esta técnica toda la superficie es cubierta. Otro aspecto negativo es que solo se puede hacer el depósito sobre sustratos de pequeñas dimensiones (Pérez Morales, 2005).

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

II.1. POLÍMEROS CONJUGADOS

En el año 1948 se comienzan a realizar trabajos de investigación relacionados con materiales poliméricos que presentaban propiedades de materiales semiconductores. En ese trabajo de investigación se encontró que cristales de ftalocianinas y sus derivados contaban con esas propiedades. Tiempo después, en la década de los 50 y de los 60 se descubre que el naftaleno o el antraceno presentaban propiedades fotoconductoras y electroluminiscentes. Sin embargo no fue hasta la década de los 70 cuando se detona por completo la revolución científica en el área de los materiales orgánicos semiconductores (Martínez Pérez, 2012).

En el año de 1977 Hideki Shirakawa llevaba a cabo la síntesis del poliacetileno a partir del gas acetileno, sin embargo no obtuvo los resultados esperados, ya que debía obtener un polvo oscuro y opaco, pero en lugar de obtener eso, lo que resulto fue una película brillante, con apariencia metálica, pero que a su vez presentaba la flexibilidad de un plástico, y además la conductividad que presentaba la película era muy elevada (Baeza, 2005).

Lo anterior fue el resultado de un accidente, debido a que se le agregó mil veces más catalizador (I_2), alterando así la estructura del polímero. Posteriormente Shirakawa unió esfuerzos con Heeger y MacDiarmid y juntos descubrieron que la conductividad del poliacetileno podía ser modulado desde un carácter de aislante hasta conductor, esto a través del dopado con I_2 , Br_2 o Cl_2 . Por tanto el descubrimiento de polímeros y desarrollo de polímeros conductores los hizo acreedores al premio Nobel de Química en 2000. (García Moreno, 2012).

Desde entonces han surgido gran cantidad de materiales poliméricos conjugados que presentan bajo coste de producción, flexibilidad y procesabilidad, como por ejemplo los basados en la estructura de politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli(p-fenileno) (PPP), poli(p-fenilenvinileno) (PPV) y poli(p-fenilenetileno) (PPE), (Martínez Pérez, 2012).

Sin embargo la química orgánica es muy versátil y permite el diseño y síntesis de nuevo materiales, los cuales tengan una función específica. Además los polímeros conjugados existentes pueden ser modificados si se les incorporan diferentes grupos funcionales. Con lo anterior los polímeros conjugados pueden tener aplicación en sensores, transistores, OLEDs y OPV, (Blanco Bazaco, 2010).

Al campo de investigación que tiene como objetivo el uso de polímeros π -conjugados para remplazar a los semiconductores inorgánicos en dispositivos electrónicos, se le conoce como electrónica molecular. Hoy en día los polímeros π -conjugados son grandes candidatos en aplicaciones electrónicas ya que su fabricación es de bajo coste, derivado de los métodos empleados para la deposición y la fabricación de los dispositivos (Blanco Bazaco, 2010).

II.1.1. Polímeros Conjugados Aplicados en Celdas Solares Orgánicas

Los polímeros conjugados que actualmente se aplican para el diseño y construcción de dispositivos fotovoltaicos son estables después de que se fotoexcitan con luz visible. Ya que la estructura electrónica de un polímero conjugado se forma por enlaces σ que se forman debido a la unión de átomos de carbono con diferentes heteroátomos, tales como el hidrogeno, el azufre o el nitrógeno. Además se forman bandas π -enlazantes y π^* -antienlazantes que se forman por la deslocalización de los pares de electrones desapareados de los orbitales p_z de cada átomo de carbono sp^2 . La absorción de luz visible promueve un electrón de la banda π a la banda π^* , pero para para que un electrón sea promovido de la banda σ se necesita mayor cantidad de energía, por lo que la estructura electrónica del polímero conjugado quedara intacta al ser fotoexcitada por la luz visible, y eso favorece a que el material sea estable cuando se expone a la fotodegradación en una atmosfera inerte (Blanco Bazaco, 2010).

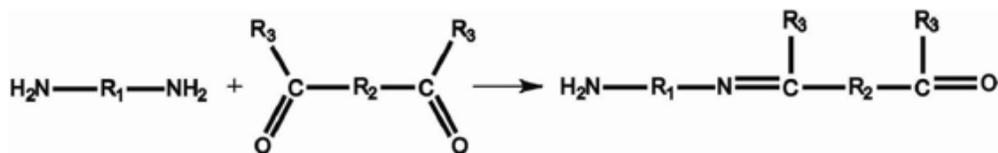
Algunas de las características más básicas que deben poseer los polímeros orgánicos son los siguientes:

1. Modulado de sus propiedades electrónicas. Es posible hacer modificaciones a la estructura de un polímero conjugado, o se le pueden agregar unidades de interés, lo anterior con el fin de que absorba todo el espectro visible o solo regiones definidas.

2. Coeficientes de absorción elevados de alrededor de 10^5 cm^{-1} . Este fenómeno que permite tener elevadas densidades ópticas con películas de espesores menores a los 100 nm.
3. Altos rendimientos en la generación de cargas cuando el polímero conjugado es mezclado con algún material aceptor de electrones. Esa mezcla permite que ocurran procesos de transferencia fotoinducida y así se puedan separar las cargas promovidas por la luz solar (Blanco Bazaco, 2010).

II.2. POLIIMINAS CONJUGADAS

Las poliiminas conjugadas pertenecen a una familia poco estudiada de los polímeros conjugados (Kaya & Inor, Organomet.Polym., 2010). Estos materiales se obtienen por la policondensación de una diamina aromática o hidracina con un dialdehído o dicetona aromáticos, figura 2.1, (Kalinova & Jossinov, 2007).



R1, R2, y R3 pueden ser:

R1	R2	R3
Arilo	Arilo	H
0	Arilo	H
Arilo	Arilo	Arilo o alquilo
0	Arilo	Arilo o alquilo

Figura 2.1. Síntesis de poliiminas conjugadas (Martínez Pérez, 2012).

En 1923 Adams sintetizó las primeras poliiminas conjugadas como resultado de la reacción de policondensación entre el tereftaldehído y las diamininas aromáticas bencidina y o-anisidina. (Adams, Bullock, & Wilson, 1923) Luego en 1938 W.

Steinkopf logro aislar un producto polimérico insoluble e infusible, esto haciendo reaccionar hidricina con dialdehídos aromáticos tereftaldehído e infusible. (Steinkopf & Edge, 1938) Posteriormente en 1950 se obtienen productos de bajo peso molecular ya que se buscó sintetizar poliiminas conjugadas por policondensación de dialdehídos aromáticos con la diamina aromática o-fenilendiamina e hidracina. D'Alelio realizó los primeros trabajos de investigación acerca de polímeros térmicamente estables para aplicaciones en aeronáutica, sentando así las bases para nuevas líneas de investigación enfocadas en la formación de poliiminas (Martínez Pérez, 2012).

En la actualidad el interés en las poliiminas ha crecido ya que son materiales isoeléctricos por lo que son semejantes a el poli (p-fenilenvinilideno), el cual fue el primer polímero con electroluminiscencia que se reportó. (D'Alelio, Crivello, & Schoening, , 1967) Por otra parte, las poliazinas son materiales que presentan una estructura química similar a la del poliacetileno, con la diferencia que las poliazinas no sufren oxidación al estar en presencia de aire y además son térmicamente estables (Wang, Shieh, LeGoff, & Kanatzidis, 1996).

La importancia que ha tenido el estudio de las poliiminas se debe a que son materiales candidatos a materiales electrónicos ya que presentan propiedades semiconductoras, así como de óptica no lineal y además pueden formar queletos (Wang, Shieh, LeGoff, & Kanatzidis, 1996). También permiten la formación de fibras y películas. Otras de sus características a resaltar en las poliiminas es que poseen gran estabilidad térmica, una elevada resistencia mecánica y un alto módulo elástico. La gran mayoría de las poliiminas aromáticas presentan altos puntos de fusión y bajas solubilidades lo que hace que su caracterización y procesamiento se dificulten (Morgan, Kwolek , & Pletcher, 1987).

II.3. RUTAS DE SÍNTESIS DE LAS POLIIMINAS CONJUGADAS

Las poliiminas conjugadas se sintetizan mediante reacciones de policondensación entre diaminas primarias y compuestos dicarbonílicos, y pueden ser en sólido o en solución (Martínez Pérez, 2012).

Para la policondensación en solución se han usado como disolvente el metanol, etanol y agua y como catalizador se han probado ácidos de Lewis, sin embargo con estos se ha observado que rápidamente se alcanza el equilibrio químico por lo que el polímero presenta bajo rendimiento (Kaya, Koyuncu, & Culhaoglu, Polymer 2008, 2008). Lo anterior ha orillado al uso de otros disolventes tales como el benceno o el tolueno ya que con ellos el agua que se forma por la policondensación puede ser eliminada a través de destilación azeotrópica y así se obtienen mejores rendimientos en el polímero (Grigoras, Catanescu, & Macromol, 2004).

Sin embargo los mejores resultados se han observado cuando se usan disolventes polares apróticos o próticos. También los pesos moleculares se pueden aumentar, y es posible si se agrega cloruro de calcio ($CaCl_2$) o cloruro de litio ($LiCl$) al sistema de policondensación, además estas sales mejoran la solubilidad de la cadena macromolecular creciente. También el cloruro de calcio ($CaCl_2$) actúa como agente absorbente y elimina el agua en la reacción (Thomas, Inganäs, & Andersson , 1998).

En la policondensación se puede prescindir del uso de catalizadores ya que estos se usan en cantidades muy pequeñas, algunos de los ácidos que se usan son el clorhídrico, el sulfúrico, el trifluoro acético y *p*-toluensulfónico. El peso promedio en número (\overline{M}_n) de las poliiminas aromáticas obtenidas por policondensación en solución va de 500 a 2000 g/mol. Sin embargo cuando se ha usado el *m*-cresol a 200°C como disolvente y se han obtenido pesos moleculares de entre 5000 y 25000 g/mol (Thomas, Inganäs, & Andersson , 1998).

La formación de una imina se debe al ataque nucleofílico del grupo amina sobre el carbonilo electrófilo del aldehído o cetona para formar un hemiaminal, este pierde una molécula de agua y se forma el grupo imina, en la figura 2.2 se observa el mecanismo de reacción (Martínez Pérez, 2012).

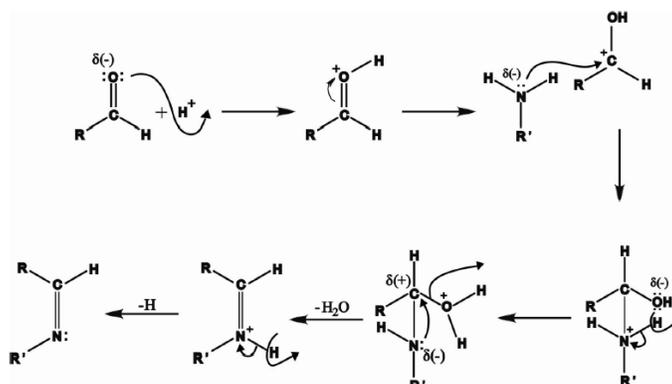


Figura 2.2. Mecanismo de reacción de la formación del grupo imina (Martínez Pérez, 2012).

II.4. PROPIEDADES DE LAS POLIIMINAS.

II.4.1. Térmicas

La estabilidad térmica es una característica de las poliiminas. También las poliiminas no conjugadas que se sintetizan a partir de diaminas alifáticas primarias y tereftaldehído presentan estabilidades térmicas próximas a los 300°C en nitrógeno y 250°C en aire. En general las poliiminas aromáticas presentan estabilidades térmicas cercanas a los 500°C en nitrógeno y 430°C en aire. (D' Alelio, Crivello, & Schoening, , 1967)

II.4.2. Eléctricas

Las poliazinas (figura 2.3 a) son polímeros conjugados que tienen nitrógeno y son análogos al poliacetileno, mientras que las poliiminas (figura 2.3 b) son análogas a los poliarenvinilidenos. La presencia del heteroátomo también hace comparable a las poliiminas con otros polímeros conductores como el polipirrol, politiofeno y polianilina (Martínez Pérez, 2012).

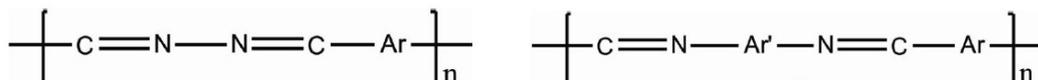


Figura 2.3. Estructura de a) Poliazinas y b) Poliiminas (Martínez Pérez, 2012).

A diferencia del poliacetileno, las poliazinas son estables en el medio ambiente. Por otra parte, mientras que el poliacetileno puede ser obtenido con cuatro estructuras estéricas, figura 2.4, dependiendo de las condiciones del experimento, las poliazinas son obtenidas solo como isómero *trans-transoidal*, debido a las altas temperaturas usadas en el paso de policondensación. (Rivera, 2004) A diferencia del poliacetileno que ha sido

dopado por método químico, electroquímico o implantación de ion, usando agentes reductores u oxidantes, las poliazinas han sido dopadas solo con yodo. El proceso de dopado de las poliazinas no está completamente estudiado. Originalmente, los datos espectroscópicos de la polimetilpoliazina dopada con yodo han sido interpretados asumiendo un bipolarón de nitrógeno centrado portador de carga $N^{(+)}-C=C-N^{(+)}$. Esta idea fue consistente con el comportamiento típico de otros polímeros conductores (Martínez Pérez, 2012).

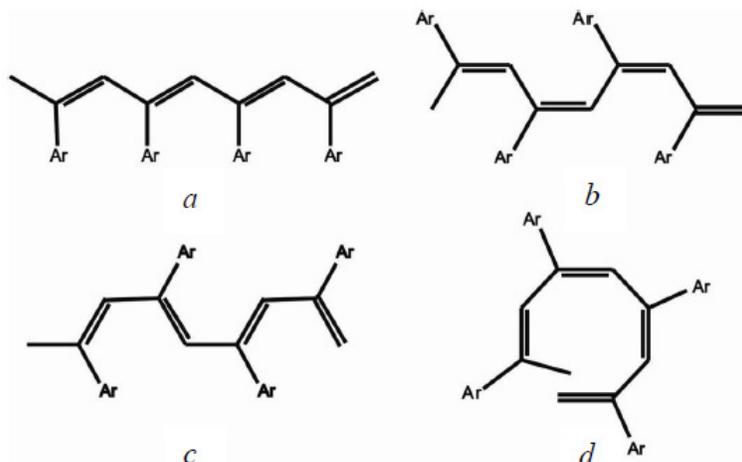


Figura 2.4. Estructuras estéricas del poliacetileno: a) trans-transoidal, b) cis-transoidal, c) trans-cisoidal y d) cis-cisoidal (Martínez Pérez, 2012).

II.4.3. Mecánicas.

Las poliiminas aromáticas son moléculas rígidas con alta anisotropía en sus propiedades eléctricas, ópticas y termomecánicas. La solidificación rápida (*melt spinning*) de sus mesofases termotrópicas origina una alineación natural de las moléculas en la dirección del flujo, que lleva a su alta rigidez mecánica y a la formación de fibras de alta resistencia. Las propiedades mecánicas pueden ser, además, mejoradas por recocido térmico a temperaturas donde se lleve al material a un estado de equilibrio (relajación estructural), por debajo de la temperatura de flujo. Estas fibras han sido usadas para reforzar polímeros termoplásticos como: poliamidas, poliésteres, policarbonatos, resinas ABS, poliacrilatos, entre otros (Martínez Pérez, 2012).

Existen diferentes métodos para la obtención de poliiminas. Es por eso que en este trabajo se usó la síntesis convencional usando tolueno como disolvente, y se hizo el análisis comparativo de las poliiminas obtenidas por esta ruta con las que se obtuvieron por mecanosíntesis, para con ellos poder aplicarlas en la fabricación de películas delgadas dependiendo de cuál mostrara mejores propiedades ópticas (Martínez Pérez, 2012).

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1. SÍNTESIS MEDIANTE MÉTODO CONVENCIONAL

Se sintetizaron dos compuestos el bis octyl-diamilene y el bis octyl-fluoreno, nombrados OIC2C y el OIC5C respectivamente. La metodología de síntesis empleada fue la misma en ambos casos, lo que cambio fueron los reactivos usados y la cantidad de los mismos. Para el OIC2C fue necesario pesar 0.055 g. de fenilendiamina y 0.1 g. bis (octilox) tereftaldehido, mientras que para el OIC5C se pesó 0.1 g. de diaminofluoreno y 0.1 g. de bis (octilox) tereftaldehido.

Una vez que se pesaron las cantidades de los reactivos correspondientes a cada compuesto (OIC2C y OIC5C), estos se depositaron en un matraz de dos bocas con tolueno a 60°C buscando la homogeneidad para que la reacción ocurriera de manera adecuada. También se colocó un agitador magnético dentro del matraz el cual nos permitió tener una agitación constante y homogénea en la reacción, figura 3.1.

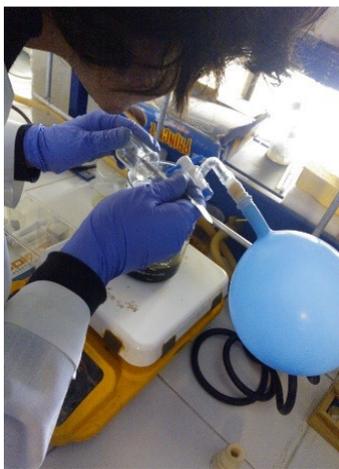


Figura 3.1. Depósito de los reactivos dentro del matraz.

La reacción se llevó a cabo dentro del matraz bajo una atmosfera inerte, y esta atmosfera logró al colocar un globo lleno de gas argón, el globo se puede apreciar en la figura 3.1.

Se selló una boca del sistema con un tapón de goma, en la otra boca del matraz se colocó un tubo con llave lo que nos permitió conectar ahí nuestro globo lleno de argón con lo que se logró generar las condiciones necesarias para llevar a cabo la reacción. Notese que el sistema no tuvo fugas, ya de haber sido así el argón se hubiera escapado por ahí y los resultados obtenidos en la reacción no hubieran sido los esperados.

Con el matraz sellado totalmente y libre de fugas, se colocó dentro de un vaso de precipitado con aceite, el aceite empleado fue de tipo automotriz, la cantidad requerida de aceite será la necesaria para poder cubrir la cantidad de disolvente que se encuentre en el matraz y el tamaño del vaso será el adecuado para que podamos introducir el matraz. Después se colocó el vaso en una parrilla a una temperatura de 100 °C y a baño maría se calentó la mezcla de la reacción, figura 3.2. En este tipo de calefacción se requiere agitación para asegurar una temperatura homogénea en la reacción.

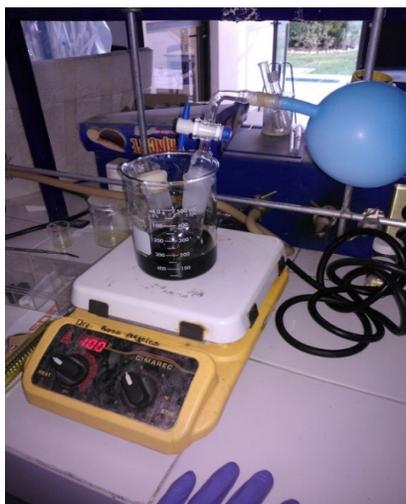


Figura 3.2. Montaje del sistema de reacción.

Se observó que la reacción entro en reflujo, es decir, que conforme incremento la temperatura el disolvente se evaporaba, sin embargo este no salía de la reacción ya que se condensaba en la parte superior del matraz y se volvía a incorporar a la reacción por

lo que el volumen se mantuvo constante. La reacción permaneció a 100 °C con agitación constante y atmósfera inerte durante un periodo de 24 horas.

Una vez que transcurrieron las 24 horas de reacción, se retiró el matraz del vaso de precipitado, se extrajo el agitador, y lo que quedó contenido dentro del matraz es el compuesto orgánico (OIC2C o el OIC5C).

Una vez que obtuvieron las dos reacciones de los compuestos OIC2C y el OIC5C, se extrajo el disolvente de cada uno de ellos ayudándose del rota-vapor. La metodología se describe a continuación:

El matraz se colocó en el rota-vapor, y el agua de su tina se puso a una temperatura en la cual el disolvente pudiera ser evaporar, para nuestras reacciones se usó tolueno, y en este la evaporación ocurre a los 110 °C, ya que no es posible que el agua alcance esa temperatura, se hizo uso de una bomba de vacío y con esto se redujo la temperatura de evaporación sin embargo la bomba no tuvo un funcionamiento adecuado, y se empleó mucho tiempo para tratando de extraer el disolvente sin lograr avances, en la figura 3.3 a se puede apreciar el montaje. Debido a lo anterior se decidió retirar la tina del rota-vapor y en su lugar se colocó una parrilla que permitió alcanzar una temperatura mayor. Al matraz se le hizo entrar en contacto con la parrilla ya que esta se encontraba a una temperatura cercana al punto de evaporación del tolueno, figura 3.3 b.



Figura 3.3. a) Montaje convencional del rota-vapor. b) Adaptación con la parrilla.

La extracción del tolueno en los montajes mencionados anteriormente ocurrió cuando el tolueno fue evaporado y viajó a través de un tubo el cual contiene un serpentín por el cual circulaba agua fría, este serpentín tiene la función de trabajar como un sistema refrigerante el cual condensa el disolvente evaporado en el momento que este entra en contacto con el serpentín.

El tercer método empleado para la extracción del disolvente fue usando una trampa Dean- Stark, una parrilla con agitación y una pistola de aire caliente. La manera en que se utilizaron se ilustra en la figura 3.4. El procedimiento por este método se describe a continuación:

1. El matraz que contenía la reacción se colocó dentro de la parrilla, la trampa Dean- Stark se colocó en la boca del matraz y se sujetó con unas pinzas para que esta se quedara fija, figura 3.4 a.
2. Se encendió la parrilla y se puso a una temperatura cercana a los 105° , que es una temperatura que se aproxima al punto de ebullición del tolueno.
3. Mientras la parrilla alcanzaba la temperatura de evaporación del tolueno, la trampa también se calentó con una pistola de aire caliente a fin de que en el momento en el cual el tolueno se evaporara, este no se condensara en el tubo de la trampa debido a la baja temperatura y pudiera llegar a la parte de la trampa destinada para la condensación del solvente, figura 3.4 b, c.



Figura 3.4. a) Montaje de los instrumentos usados. b) calentamiento de la trampa Dean- Stark. c) disolvente extraído.

Una vez que se extrajo el tolueno y se dejó una mínima cantidad en el matraz, se precipitó con hexano. Posteriormente se agregó el hexano en el matraz, lo resultante se extrajo con pipetas y se llenaron tubos de plástico, figura 3.5, que posteriormente fueron sometidos a un proceso de centrifugado, figura 3.6, el cual fue necesario para la separación de nuestro compuesto sólido y del hexano por completo. Este ciclo de centrifugado fue repetido hasta que el hexano no presentara un color intenso, el equipo usado fue un Cole Palmer. Después para eliminar el solvente ocluido en el compuesto sólido, el tubo se puso a baño maría a una temperatura de 50°C y se extrajeron los residuos a través de una bomba de ultra alto vacío, asegurando así la extracción total del solvente, figura 3.7. Finalmente lo que quedó contenido en el tubo después del proceso de centrifugado y de secado fue el nuestro compuesto semiconductor orgánico que posteriormente fue sometido a diversos estudios como el de resonancia magnética nuclear para verificar que efectivamente se obtuvo lo deseado y los estudios de propiedades ópticas y eléctricas, así como también para la deposición de películas delgadas sobre sustratos de vidrio.



Figura 3.5. *Extracción del compuesto precipitado.*

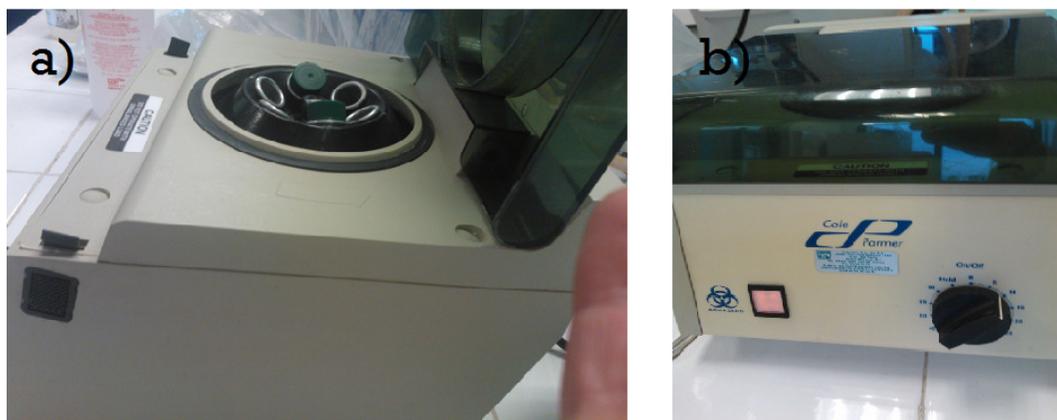


Figura 3.6. a) Colocación de los tubos con el compuesto precipitado dentro del equipo de centrifugado, b) Equipo de centrifugado empleado.

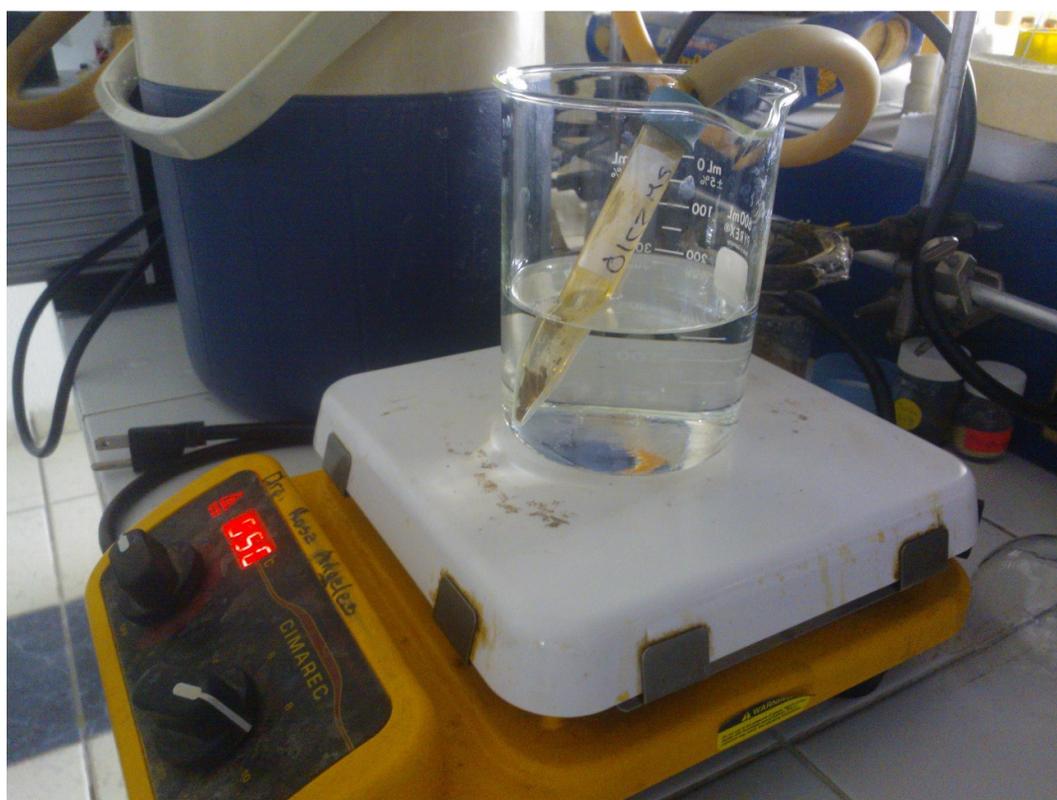


Figura 3.7. Montaje para el secado del compuesto obtenido.

III.2. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

En este trabajo de investigación se estudió la influencia del disolvente en las propiedades ópticas de los semiconductores orgánicos sintetizados. La caracterización óptica se realizó en solución obteniendo los espectros de absorción y transmitancia. Los disolventes usados para la solución fueron el tolueno, diclorometano, THF, cloroformo, y metanol, a una concentración de 25 mg/ml, la cantidad de semiconductores contenido fue de 1 mg, ya que en este peso la solución tenía una saturación apropiada para su caracterización, figura 3.8, el depósito del material que se pesó y de cada uno de los disolventes se llevó a cabo en un matraz aforado, posteriormente las soluciones se depositaron en viales para que la exposición a la luz no afectara al semiconductor, figura 3.9.



Figura 3.8. Matraces aforados con diferentes disolventes pero misma concentración de compuesto.



Figura 3.9. Viales con cada una de las soluciones a caracterizar.

III.2.1. Mediciones ópticas de absorbancia y transmitancia.

Para realizar las mediciones de absorbancia y transmitancia se colocó una solución a la vez en una celda de cuarzo Perkin Elmer, se usaron celdas de cuarzo, figura 3.10 a, esto debido a que el cuarzo no absorbe ninguna longitud de onda de la luz y por lo tanto no afecta los resultados de las mediciones.

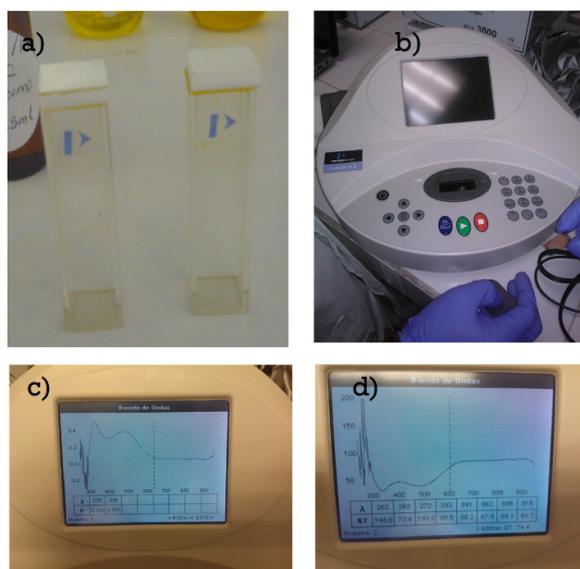


Figura 3.10. a) Celdas Perkin Elmer, b) Equipo Lambda XS Perkin Elmer, c) Tipo de gráficos de absorbancia y transmitancia arrojados en el equipo.

Para llevar a cabo las mediciones, una celda se colocó dentro del equipo Lambda XS de Perkin Elmer, figura 3.10 b, y se corrió el análisis de absorbancia y de transmitancia en función de la longitud de onda, de esta manera se generaron datos y graficos que se exportaron a una computadora para poder ser analizados, figura 3.10 c, d.

III.3. METODOLOGÍA PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS.

III.3.1. Limpieza de sustratos

Para el depósito de películas delgadas fue necesario que los sustratos fueran sometidos a un proceso de limpieza que consiste en un baño ultrasónico, esto con la finalidad de remover impurezas y otras partículas que impidieran la correcta adhesión de la película a depositar.

Se utilizaron dos tipos de sustratos, uno de vidrio con recubrimiento de ITO que serviría para la construcción de la celda solar y otros de vidrio sin ningún tipo de recubrimiento, con dimensiones de 25 x 75 mm, estos últimos solo se usaron para hacer pruebas anteriores a la de la construcción de la celda.

La tina ultrasónica utilizada para el lavado de sustratos fue una modelo USC-100, figura 3.11, marca Steren la cual posee las siguientes características:

- Una frecuencia de funcionamiento de 42 kHz.
- Ciclos de lavado de 3 minutos.
- Tina con una capacidad máxima de 500 ml.



Figura 3.11. *Tina ultrasónica Steren Modelo USC-100.*

A continuación se describe la metodología que se empleó para la limpieza de los dos tipos sustratos:

Los sustratos de vidrio sin recubrimiento, primero se lavaron con jabón en polvo y una esponja, se enjuagaron con agua corriente y después se colocaron uno a la vez dentro de un vaso de precipitado lleno de agua destilada, posteriormente ese vaso se introdujo dentro de la tina ultrasónica y se le aplicaron 7 ciclos de lavado, una vez que se completaron los ciclos con unas pinzas se retiró el sustrato del vaso con agua destilada y se colocó ahora dentro de otro vaso con acetona, la cantidad de acetona al igual que la de agua destilada debe ser la suficiente para que el sustrato sea cubierto en su totalidad, los ciclos que se aplicaron con acetona fueron 5, una vez completados ambos ciclos los sustratos se colocaron en una parrilla a 100 °C con la finalidad de eliminar la humedad que pudiera existir, figura 3.12. En la figura 3.13 se ilustra la forma en la que se colocaron los vasos de precipitado así como los sustratos dentro del equipo ultrasónico. Debido a que el lavado se efectuó de un sustrato en uno se colocaron dos vasos de precipitado dentro de la tina, uno con acetona y otro con agua destilada, esto con el fin de agilizar el proceso.



Figura 3.12. Tratamiento térmico del sustrato para la eliminación de humedad.

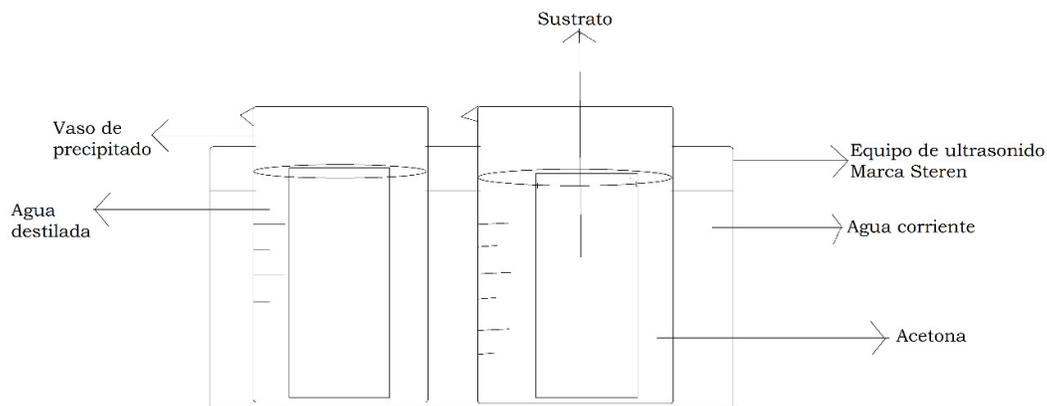


Figura 3.13. Arreglo experimental para la limpieza de sustratos.

El método que se utilizó para el sustrato con recubrimiento de ITO fue diferente, este no se lavó con agua y jabón, solamente se le aplicaron 7 ciclos con agua destilada y 5 con acetona, figura 3.14, también este sustrato se calentó para que se secase completamente.



Figura 3.14. Tina ultrasónica con los vasos en los cuales se les dio el lavado a los sustratos, un vaso de precipitado lleno acetona y otro de agua destilada.

III.3.2. Preparación de soluciones

Para preparar la solución de la capa activa se pesaron 15 mg de P3HT y se depositó en un vial, después se le agregaron 5 ml de clorobenceno y con un globo lleno de argón se puso una atmosfera inerte, el montaje se puede apreciar en la figura 3.15. Ya con el matraz con P3HT y atmosfera inerte, este se colocado en una parrilla a 70° C y se puso

en agitación a 500 rpm durante 24 horas. Mientras lo mencionado anteriormente ocurría también se pesaron 15 mg de C60 y se depositaron en otro vial, al cual se le agregaron 5 ml de clorobenceno, esta reacción solo se puso en agitación a 500 rpm por 24 horas a temperatura ambiente, figura 3.15. Una vez obtenidas las dos reacciones, estas se depositaron juntas en un vial y la mezcla se puso en agitación por 20 minutos. De esta forma la capa activa fue el resultado de la mezcla de las reacciones de P3HT y PCBM, la relación que se empleo fue de 1:0.8 -wt. de peso.

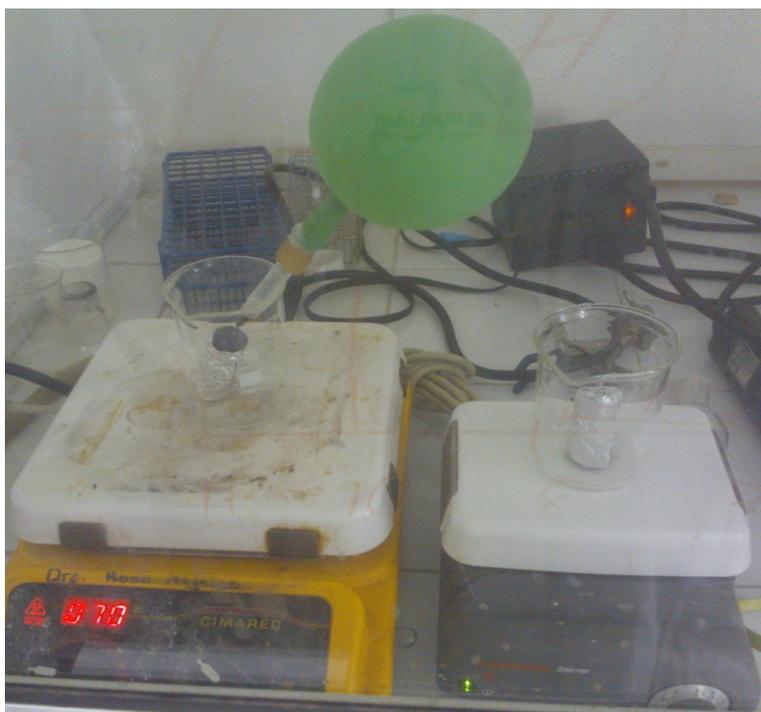


Figura 3.15. Preparación individual de la reacción de P3HT (vial de la izquierda) y el C60 (vial de la derecha).

Para la capa transportadora de huecos se pusieron ml de PEDOT:PSS en un vial y se puso en agitación por 20 minutos, figura 3.16, después el vial fue introducido en el equipo ultrasónico por 10 minutos para asegurarnos que el PEDOT:PSS quedara bien disuelto.



Figura 3.16. *Agitación del PEDOT.*

III.3.3. Depósito de películas delgadas por Spin Coating

Para el depósito de las películas delgadas se utilizó un Spin Coater, figura 3.17, que se diseñó y se fabricó en la UAEH por el Doctor Armando Irvin Martínez Pérez y el alumno Mario Quezada Quezada. (Martínez Pérez, 2012) Las características del equipo son las siguientes:

- La base sobre la cual gira el disco del Spin Coater mide 12x12 cm con 3.8 cm de espesor
- Posee una potencia de 18 w
- La velocidad máxima alcanzada por el disco va de 2650-3000 rpm
- Cuenta con una interfaz de control, que está formada por un teclado matricial, un push botton y un display de cristal líquido. A esta interface se ingresa el valor máximo de velocidad y el tiempo de duración del giro, esto se lleva a cabo por medio del teclado matricial, una vez que se introduce la velocidad deseada se oprime el botón # para confirmar y después se ingresa el tiempo en segundos, una vez que se oprima de nuevo el botón # el Spin Coater comenzara a girar.



Figura 3.17. Spin Coater utilizado.

Previo a la fabricación de la celda solar se practicó la deposición de la capa de PEDOT:PSS sobre sustratos de vidrio, esto a fin de conocer el comportamiento de esta solución a diferentes velocidades y tiempos, el PEDOT:PSS utilizado fue el que se puso en agitación. A si fue como se concluyó que la velocidad de giro que se debía usar tenía que ser la máxima ofrecida por el Spin Coater.

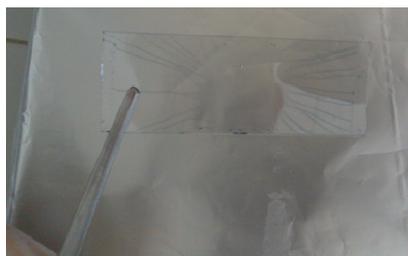


Figura 3.18. Capa de PEDOT resultante de la prueba de velocidades del spin coater.

Para la fabricación de la celda solar primero el sustrato cubierto de ITO debió someterse a un proceso de limpieza, ya que estuvo limpio se colocó en el disco del Spin Coater y

se sujetó por dos de sus extremos con cinta adhesiva, figura 3.19 a, cabe destacar que la capa de ITO debe quedar en la cara superior del sustrato. Una vez que el sustrato quedó sujeto con una pipeta se le pusieron alrededor de $10 \mu\text{l}$ de PEDOT:PSS, inmediatamente se ingresaron los valores en el Spin Coater para la velocidad y para el tiempo, 50 000 y 50 respectivamente, figura 3.20, el tiempo que el sustrato debe girar es de 50 segundos a máxima velocidad. Una vez transcurrido el tiempo el disco se detuvo y se obtuvo la capa transportadora de huecos sobre el sustrato de vidrio con la cara superior recubierta por ITO, inmediatamente se deposita la solución de C60 y P3HT y se pone en marcha el spin coater con los mismos valores, figura 3.21. Una vez que se termina el proceso lo resultante es la película delgada, figura 3.22 d, y así el sustrato quedó listo para pasar la última fase en la fabricación de la celda solar orgánica, la deposición de los electrodos de metales de Wood.



Figura 3.19. *Sustrato Con ITO sujeto en el spin coater.*



Figura 3.20. *Deposito del PEDOT:PSS.*



Figura 3.21. Depósito de la solución de C60 y P3HT.

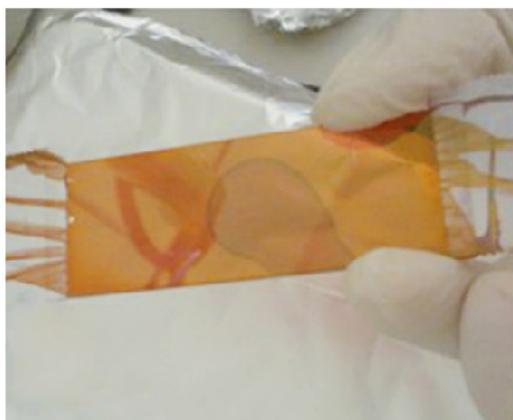


Figura 3.22. Película delgada resultante.

III.3.4. Depósito de electrodos

El material utilizado para el depósito de los electrodos metal de Wood de la marca SIGMA-ALDRICH, este material según su hoja de especificaciones funde a 70 °C, sin embargo antes de fabricar la celda fue necesario corroborar ese dato para poder establecer algunas condiciones que favorecieran a la construcción de la celda. El primer paso de esta fase fue diseñar mascarillas con cinta adhesiva que se colocarían sobre los sustratos, figura 3.23, la finalidad de esto es que al momento que el Woods Metal se

fundiera adoptara una cierta forma y de esta manera se aseguraría que el material fundido abarque una cierta área del sustrato. Es importante controlar el área del electrodo ya que es un dato que se toma en cuenta al momento de hacer el cálculo de la eficiencia cuántica de la celda solar.



Figura 3.23. Mascarillas hechas con cinta adhesiva.

Una vez que se tuvieron listas las mascarillas, el sustrato de prueba se colocó en una parrilla a 75 °C dentro de una campana con la extracción encendida, y se calentó por alrededor de 15 minutos, dentro de ese tiempo se aplicaron algunas hojuelas de metal de Wood sin obtener que estas fundieran. Después de ese tiempo se decidió apagar la extracción ya que esta impedía que se alcanzara la temperatura en el sustrato. Ya con la extracción apagada se subió la temperatura a 80 °C y pasaron alrededor de 10 minutos para que el sustrato alcanzara esa temperatura y en esta las hojuelas si comenzaron a fundirse, así que con el material ya fundido rellenó en su totalidad la cavidad que se encontraba en la mascarilla, posteriormente se retiró la mascarilla y se quitó el sustrato de la parrilla, y los electrodos obtenidos en la prueba fueron adecuados, figura 3.24 y figura 3.25.

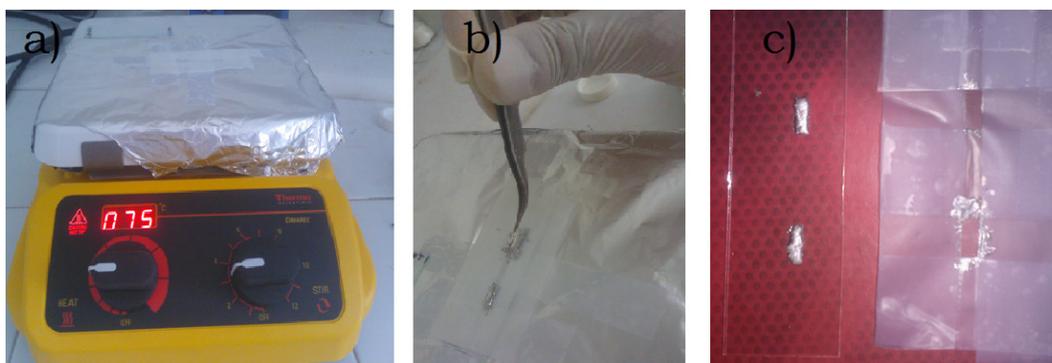


Figura 3.24. a) Sustrato calentándose, b) depósito del woods metal sobre las rejillas de la mascarilla, c) electrodos resultantes al retirar la mascarilla.

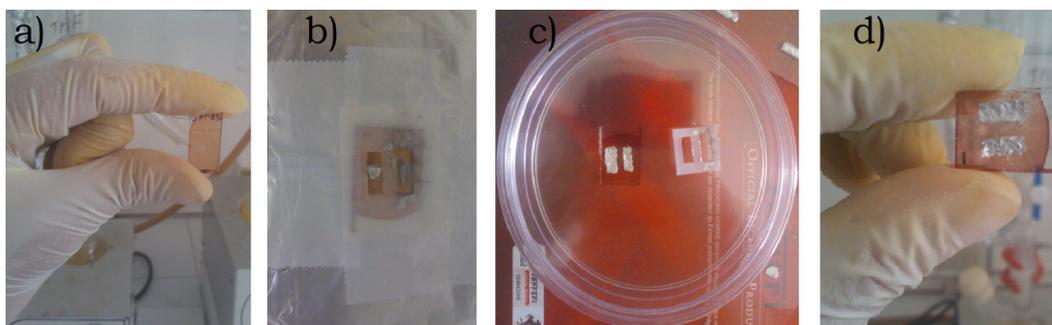


Figura 3.25. a) Muestra con película delgada, b) Mascarilla sobre el sustrato, c) Electrodos obtenidos, d) Otra vista de los electrodos.

La metodología que nosotros seguimos para la deposición de los electrodos en nuestra película delgada se describe a continuación:

El sustrato que ya poseía la película delgada compuesta de ITO, PEDOT:PSS y la reacción de C60 con P3HT se colocó sobre una parrilla a 75 grados, figura 3.26 a, y sobre ella se puso una de las mascarillas, figura 3.26 b, todo esto dentro de una campana con las mismas condiciones que se usaron en los sustratos de prueba, se contaron diez minutos y se le comenzaron a depositar hojuelas de metal de Wood sobre las rejillas de la mascarilla, figura 3.26 c, sin embargo pasaron alrededor de otros diez minutos para que esas hojuelas comenzaran a fundir, y aunque fundían las hojuelas estas no lo hacían de una forma homogénea, es decir algunas zonas de las hojuelas se encontraban líquidas y otras sólidas, esto impidió que el material ocupara totalmente el área de la rejilla de la mascarilla y que se le pudiera moldear, sin embargo el material sí hizo buen contacto

con el sustrato en su parte inferior pero su superficie fue irregular y las áreas de los electrodos obtenidos fueron irregulares. Una vez depositados los electrodos se obtiene la celda solar orgánica, figura 3.26 d, en cada una de las zonas donde se encontraban todas las capas y un electrodo se dice que había una celda solar orgánica, por lo que las celdas obtenidas fueron 4.

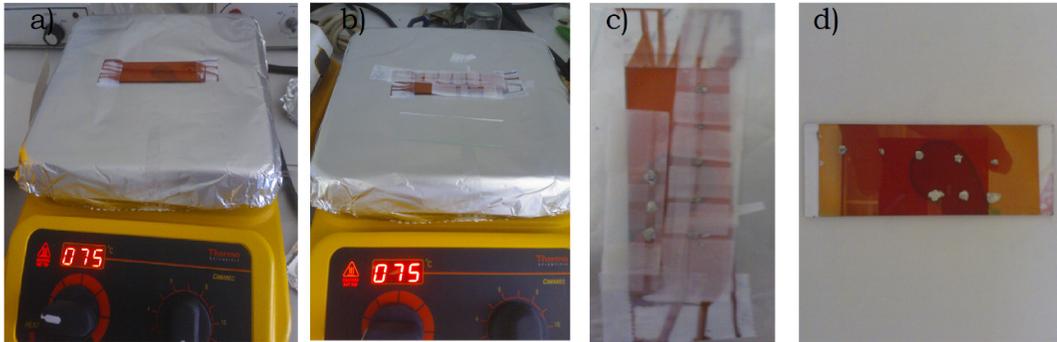


Figura 3.26. a) Sustrato con la película delgada calentándose sobre una parrilla, b) Sustrato con la mascarilla, c) Rejillas de las mascarillas con las hojuelas de metal de wood, d) Sustrato con los electrodos depositados.

En la figura 3.27 se muestra un esquema en el que se describen las partes de la celda solar que se fabricó usando PEDOT, P3HT y C60.

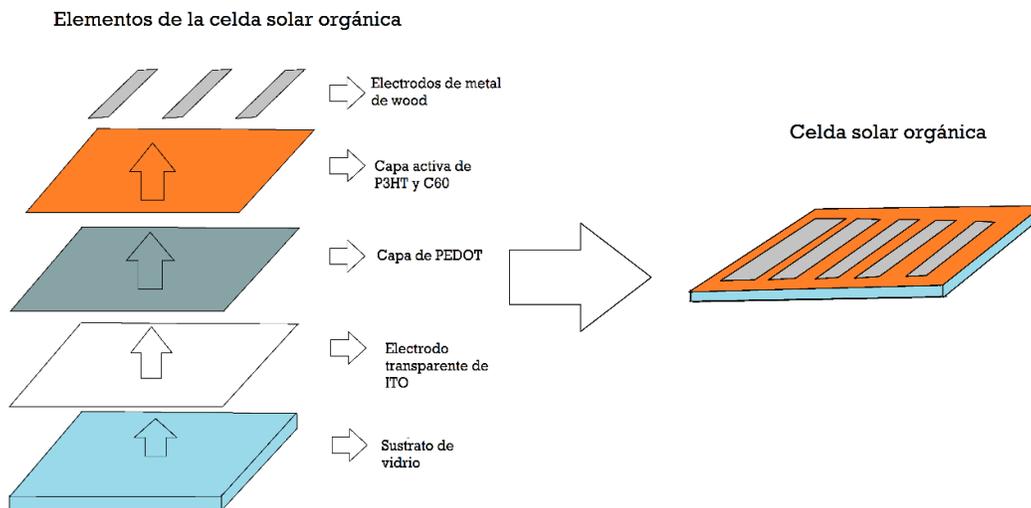


Figura 3.27. Arquitectura de la celda solar orgánica elaborada.

En el diagrama siguiente, figura 3.28, se describe brevemente el proceso para la construcción de una celda solar orgánica.

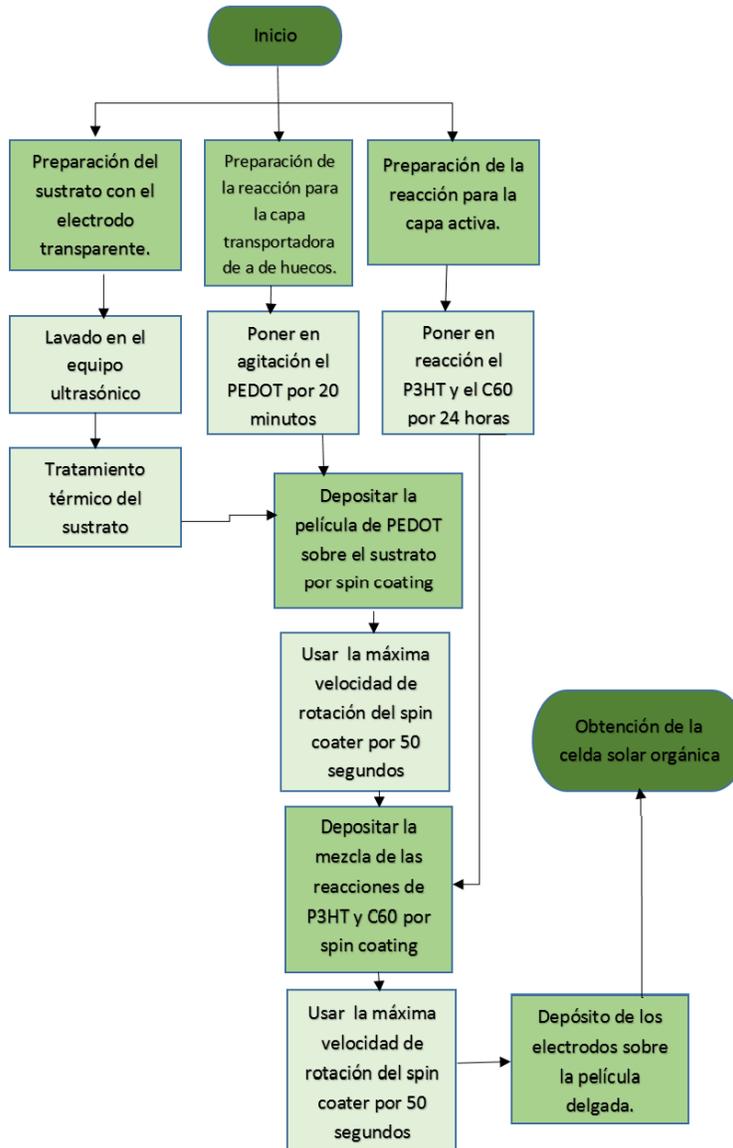


Figura 3.28. Diagrama de flujo para la construcción de una celda solar orgánica.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

IV.1.1. Resonancia Magnética Nuclear de Protón

Se realizó una resonancia magnética nuclear (RMN) de protón de los compuestos que se sintetizaron, OIC2C y OIC5C, esto con la finalidad de cerciorarnos que cada uno de los compuestos se había obtenido.

Cabe mencionar que estas mediciones fueron realizadas por la Dra. Rosa Ángeles Vázquez García y el Dr. Armando Irvin Martínez Perez en el Área Académica de Química. En la figura 4.1 se muestra el espectro de ¹H-RMN medidos para OIC2C, en donde la señal ancha que se encuentra en 8.9 ppm (cuatro protones) es asignada a los grupos imina (CH=N). En cuanto a la señal que esta entre 7.82-6.50 ppm se atribuye al grupo CH de los anillos aromáticos la señal que se observa en 3,71 ppm (cuatro protones) se ha asignado al grupo NH₂ terminal en la estructura. La señal triplete a 4,20 ppm (J = 6,7 Hz, ocho protones) corresponde al grupo metilenos unido a la α-oxígeno (CH₂ α -O). La señal de alrededor de 1,90 a 1,20 ppm (protones 48) se debe a los grupos metileno alifáticos. Finalmente, la señal a 0,89 ppm con una integración de 12 protones corresponde a la terminal -CH₃ en la molécula.

Así mismo en el compuesto OIC5C en el espectro RMN, figura 4.2, la señal amplia detectada en 9.03 ppm (cuatro protones) se asigna a los enlaces de la imina (CH = N) en la estructura. Las señales de alrededor de 8,00 a 6,5 ppm (22 protones) son de la CH de los anillos aromáticos y la señal amplia en 4,16 a 3,54 ppm (protones 18) se asigna a la (NH₂), (CH₂ α -O), y los protones de fluoreno que se sobreponen. Las señales de alrededor de 1,97 a 1,17 ppm (48 protones) son de los grupos metileno alifático. La señal en 0.87 ppm (12 protones) se debe a los terminales de los grupos CH₃. (Martinez, 2015).

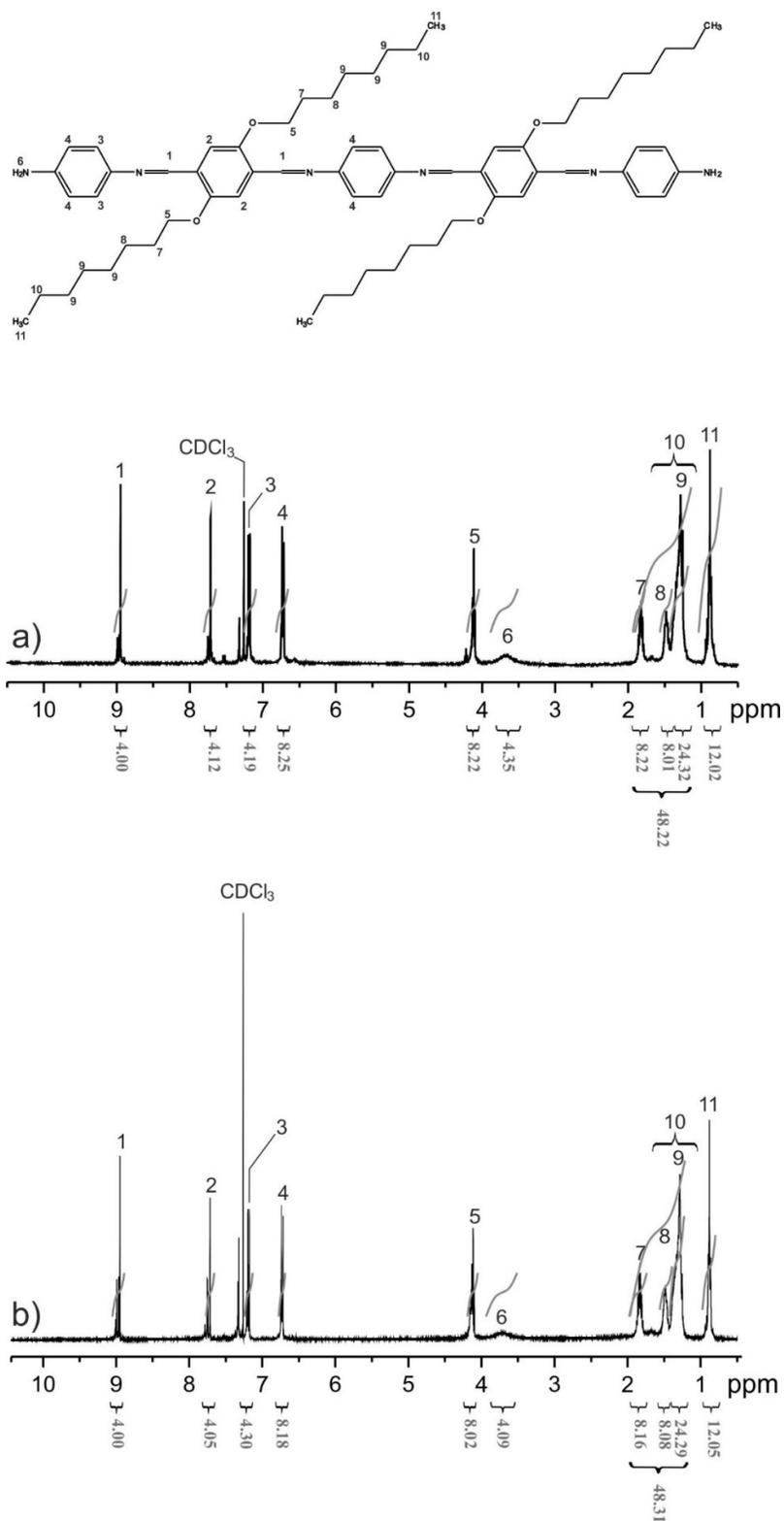


Figura 4.1. Espectro de 1H-RMN medidos para OIC2C.

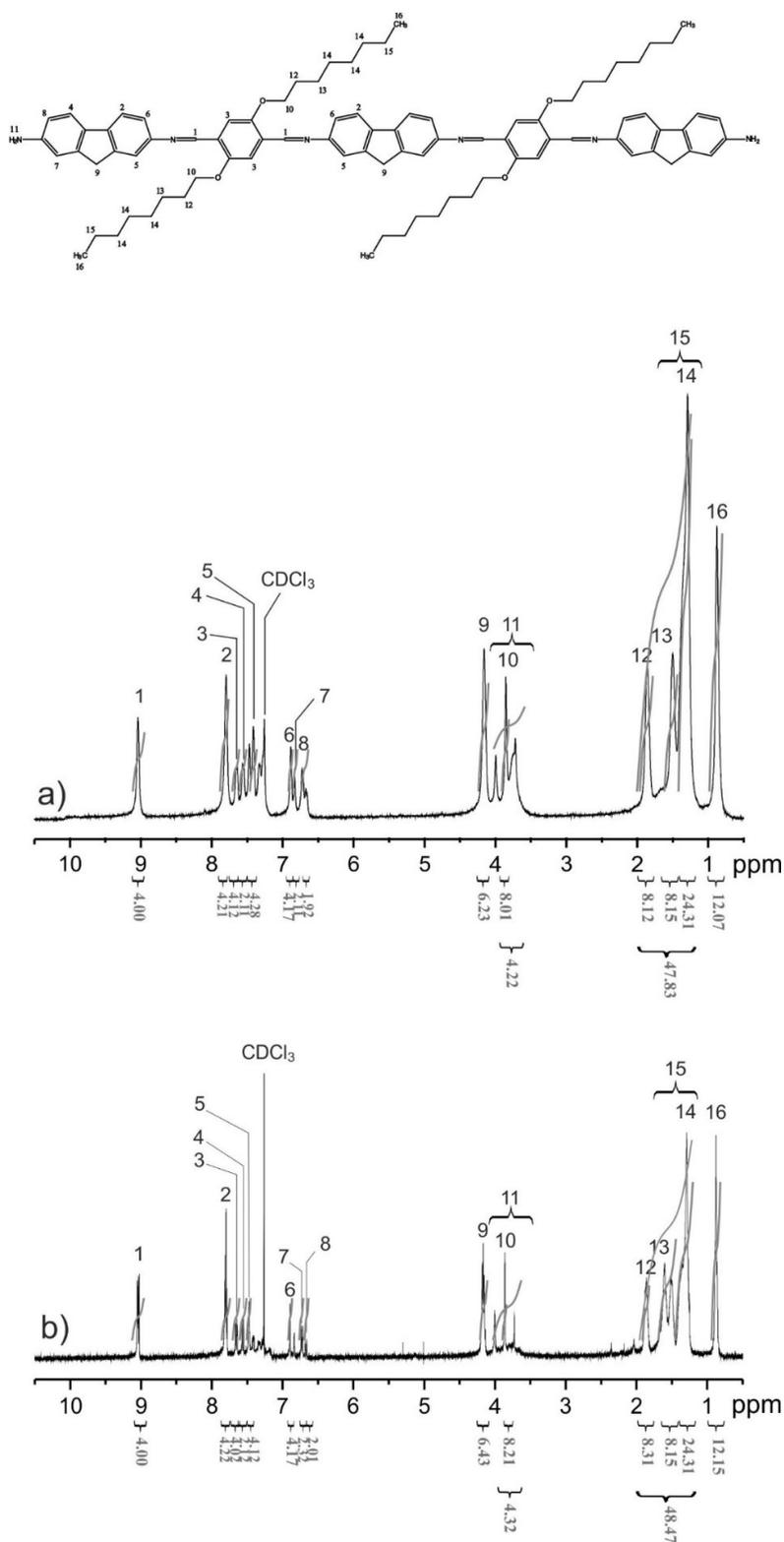


Figura 4.2. Espectro de ¹H-RMN medidos para OIC5C.

IV.2. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LOS COMPUESTOS OIC2C Y OIC5C

La primera parte de la caracterización óptica de los compuestos OIC2C y OIC5C consistió en excitarlos con UV-vis, para conocer su comportamiento en absorción y transmisión, ya que como los materiales fueron aplicados a la manufactura de una celda solar debían de tener un comportamiento adecuado bajo el rango de frecuencia de la luz visible. El espectro de más interés fue el de absorción, ya que este nos mostró que el polímero era adecuado para ser aplicado en la celda solar.

Para poder llevar a cabo la caracterización óptica los compuestos fueron disueltos a una misma concentración pero con diferentes disolventes, esto a fin de conocer si las propiedades del semiconductor cambian con el solvente para de esta manera seleccionar la mejor solución para que se depositaran las películas delgadas de la celda solar. Además con esto se pudo observar la solubilidad de los compuestos.

En la figura 4.3 se muestra un gráfico en el cual se comparan los espectros de absorbancia del compuesto OIC2C en solución con una concentración de 1mg/25ml. Esa concentración fue elegida ya que se buscaba tener una baja saturación para que los espectros obtenidos fueran adecuados. Cada color de línea en el gráfico representa un diferente disolvente, los disolventes utilizados fueron el cloroformo, diclorometano, metanol THF y tolueno. En el gráfico se puede apreciar claramente que independientemente del solvente usado alrededor de los 450 nm todas las soluciones presentan un pico máximo de absorbancia, lo que cambia dependiendo del solvente es la magnitud de ese pico. El cloroformo en este caso presenta el mayor porcentaje de absorbancia con un porcentaje de 1.88% y por el contrario el metanol presenta el más bajo porcentaje de absorción con un 0.56%. En la tabla 1.1 se hace una recopilación con los valores máximos de absorción.

Espectros de absorbancia del compuesto OIC2C

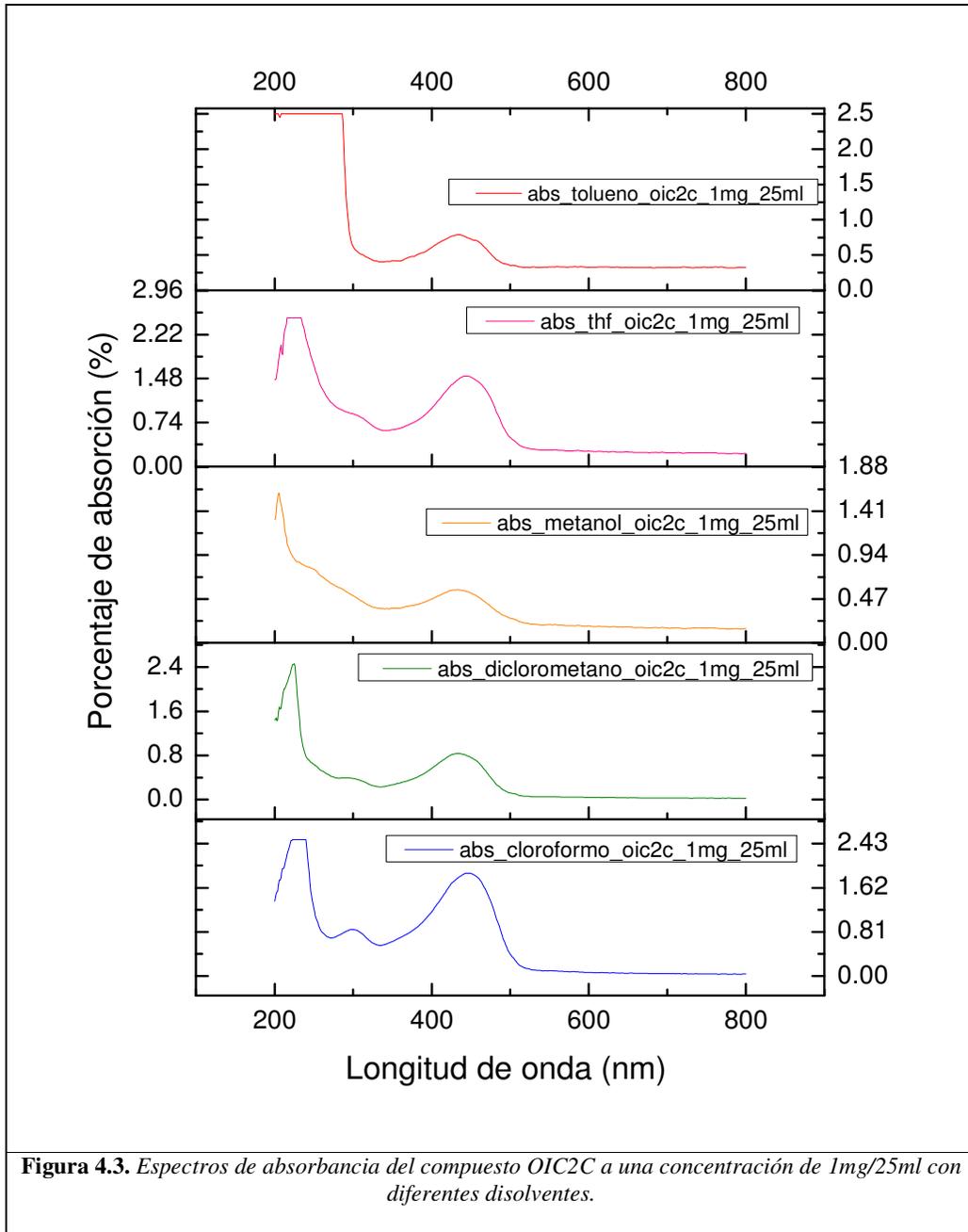


Tabla 1.1. Valores máximos de absorción del compuesto OIC2C

Disolvente	Compuesto	Longitud de onda de absorbancia máxima (nm)	Máximo porcentaje de absorbancia (%)	Concentración de la solución
<i>Cloroformo</i>	<i>OIC2C</i>	450	1.9	1mg/25ml
<i>Diclorometano</i>	<i>OIC2C</i>	446	0.85	1mg/25ml
<i>Metanol</i>	<i>OIC2C</i>	432	0.5	1mg/25ml
<i>THF</i>	<i>OIC2C</i>	443	1.5	1mg/25ml
<i>Tolueno</i>	<i>OIC2C</i>	434	0.78	1mg/25ml

Los resultados del análisis de transmitancia del compuesto OIC2C se muestran en la figura 4.4, al igual que para los espectros de absorción se usaron diferentes disolventes. Se puede apreciar que tienen un comportamiento similar independientemente del disolvente utilizado, sin embargo si presentara una diferencia en magnitud y de acuerdo al grafico el diclorometano es el que presenta mayor porcentaje de transmitancia. Los valores máximos de transmitancia se muestran en la tabla 1.2 y están correlacionadas con datos de las curvas de absorbancia.

Espectros de transmitancia del compuesto OIC2C.

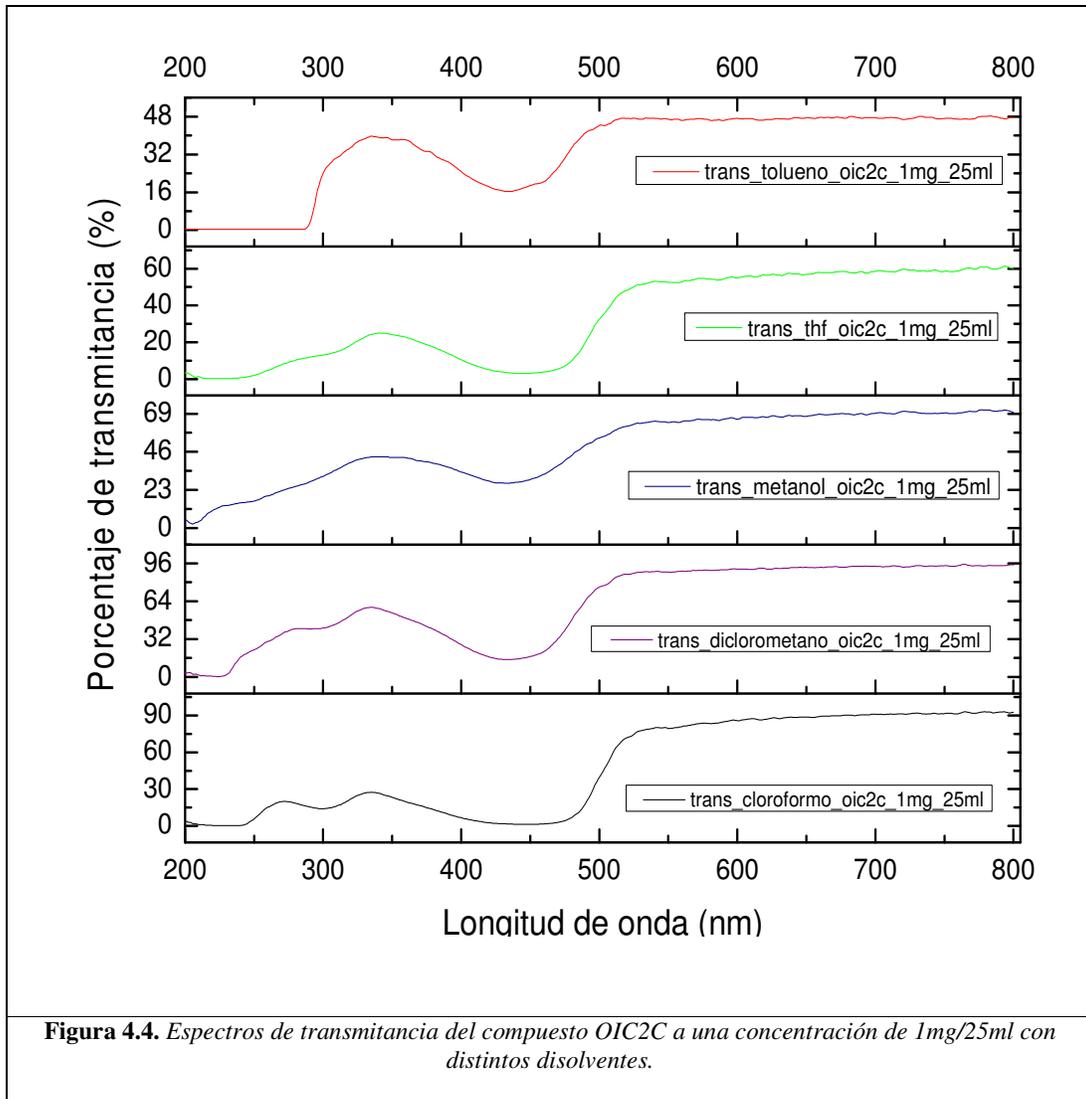


Figura 4.4. Espectros de transmitancia del compuesto OIC2C a una concentración de 1mg/25ml con distintos disolventes.

Tabla 1.2 Valores máximos de transmitancia del compuesto OIC2C

Disolvente	Compuesto	Máximo pico de transmitancia (nm)	Máximo valor de transmitancia (nm)	Concentración de la solución
<i>Cloroformo</i>	<i>OIC2C</i>	336	596	1mg/25ml
<i>Diclorometano</i>	<i>OIC2C</i>	336	524	1mg/25ml
<i>Metanol</i>	<i>OIC2C</i>	343	533	1mg/25ml
<i>THF</i>	<i>OIC2C</i>	344	555	1mg/25ml
<i>Tolueno</i>	<i>OIC2C</i>	341	524	1mg/25ml

IV.3. FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Después del proceso de fabricación de la celda, se obtuvo el dispositivo fotovoltaico orgánico de la figura 4.5. Se obtuvieron 4 celdas solares, ya que se considera como celda si en el lugar donde se depositó un electrodo de metal de wood se encuentran cada una de las capas orgánicas (ITO, PEDOT, P3HT:C60).

Para verificar que efectivamente el dispositivo fabricado era una celda solar es necesario obtener una curva de corriente solar de cada una de las celdas fabricadas.



Figura 4.5. *Celda Orgánica obtenida.*

IV.3.1. Resultados de la caracterización óptica.

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades ópticas de los compuestos OIC fue necesario obtener el compuesto mediante la ruta de síntesis convencional y medir los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda del material depositado en forma de películas delgadas sobre sustratos de vidrio. Para lograr estos objetivos se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se realizó la síntesis por la ruta convencional como se mencionó en el capítulo III. (Bässler, 1990)
2. Una vez que se obtuvo el compuesto en estado sólido, el siguiente paso fue verificar con cuales disolventes era compatible. El disolvente en el cual el grado de solubilidad de las OIC fue el mayor, correspondió al Tetrahidrofurano (THF). En la literatura se ha reportado que las propiedades ópticas de un semiconductor dependen fuertemente del tipo de disolvente que sea utilizado para obtener una solución, por lo que consideramos de vital importancia realizar este estudio y se reportan los resultados de la dependencia del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de las OIC para diferentes disolventes.

3. Una vez obtenida la solución, el siguiente paso fue depositar la película delgada mediante la técnica de Spin Coating sobre sustratos de vidrio. (Schönherr, Bäessler, & Silver, 1981) Los sustratos fueron lavados previamente en una tina de ultrasonido con tres ciclos diferentes: a) un ciclo de 10 minutos con Etanol, un ciclo de 10 minutos con Acetona y finalmente c) tres enjuagues de agua desionizada. Al finalizar estos ciclos los sustratos se secaron con aire a presión y se colocaron sobre un Hot-Plate a 110°C para eliminar por completo los restos de humedad. Posteriormente se colocó el sustrato sobre el Spin Coater y utilizando una pipeta se depositó aproximadamente 2 ml de solución sobre el sustrato. Se programó el equipo de Spin Coater a 10 000 rpm y de esta manera obtuvimos una película uniforme de aproximadamente 120 nm de espesor.
4. Una vez que se obtuvieron las películas delgadas, cada una de ellas se colocó en el espectrofotómetro UV-vis PerkinElmer modelo XLS con la finalidad de obtener los espectros de Transmitancia $T(\%)$ en función de la longitud de onda λ . El rango de longitudes de onda estudiado fue de 120 a 1100 nm.

Las mediciones ópticas, en particular las mediciones del coeficiente de absorción no solo proveen valores de constantes ópticas, si no que pueden darnos información sobre la estructura y la densidad de estados localizados (DOS) de nuestro material. (Grünwald, Pohlmann, Movaghar, & Würtz Philos) La información que es posible obtener con las mediciones del coeficiente de absorción es el gap óptico E_g , la energía Urbach E_U y el coeficiente de absorción por defectos $\alpha_D(h\nu)$.

Dentro de la tabla 1.3, en la figura 4.6, 4.8, 4.10 se muestran las curvas de transmitancia $T(\%)$ en función de la longitud de onda λ para los compuestos OIC con tres diferentes disolventes: Etanol (C_2H_6O), Diclorometano (CH_2Cl_2) y Tetrahidrofurano ($CHCl_2$) respectivamente. Podemos observar que en las curvas solo se muestra el espectro en el rango de ≈ 300 a 1000 nm debido a que la transmitancia por debajo del 300 nm se debe principalmente por el sustrato de vidrio por lo que no se reportan. Para realizar el análisis del coeficiente de absorción se considerará un enfoque en el cual la distribución de densidad de estados tiene un comportamiento exponencial por lo que el material de tipo OIC es tratado como un semiconductor inorgánico amorfo. Es importante

mencionar que debido al comportamiento que muestran las curvas del coeficiente de absorción resulta interesante analizar las curvas considerando una distribución Gaussiana de DOS en el material, sin embargo este análisis queda fuera de los objetivos del trabajo. Con el objetivo de calcular el coeficiente de absorción se utilizó la siguiente relación:

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha d}$$

Los términos I_1 , I_0 son la intensidad transmitida e incidente respectivamente; el parámetro α es el coeficiente de absorción y d es el espesor de la película delgada de nuestro material de tipo OIC (Movaghar, Grünwald, Ries, Bäessler, & Würtz, 1986).

Se despeja el coeficiente de absorción quedando la expresión

$$\alpha = \frac{-\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right)}{d}$$

Para calcular la energía del fotón es necesario utilizar la relación:

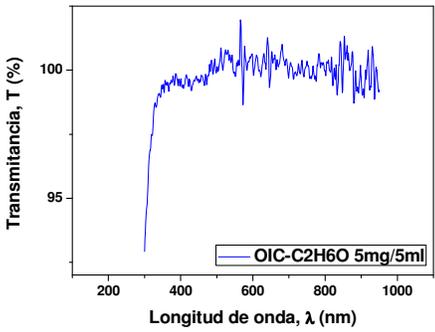
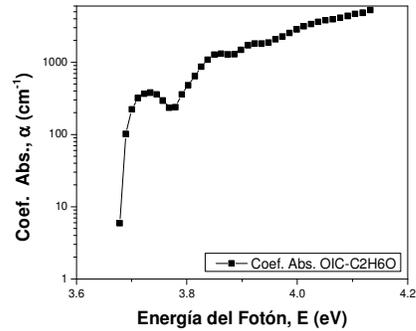
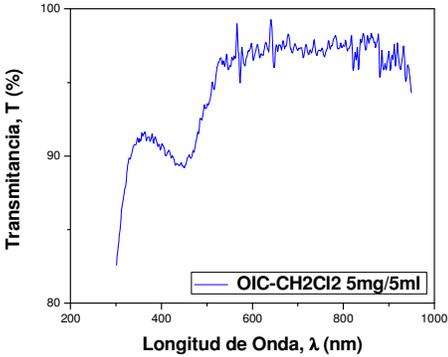
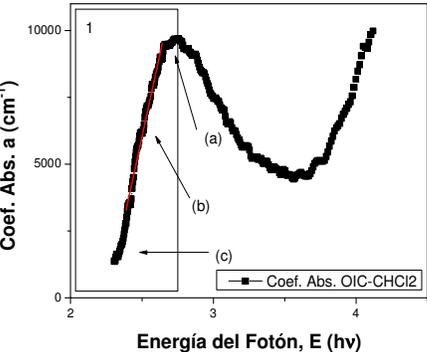
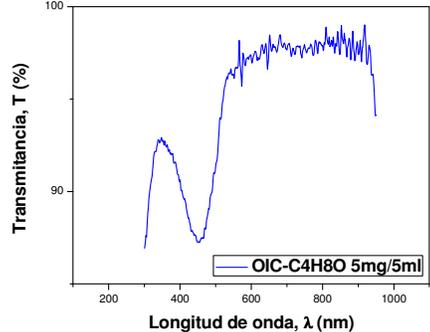
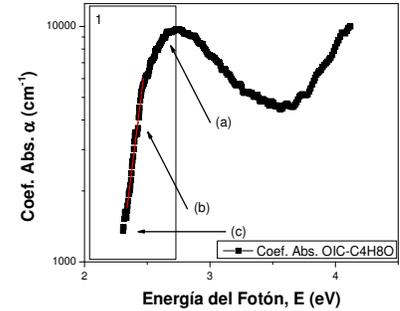
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

En la cual E es la energía del fotón medida en eV, h es la constante de Planck medida en eV*s, c es la velocidad de la luz medida en m/s y λ es la longitud de onda medida en m.

Desde el punto de vista de los semiconductores inorgánicos amorfos, el análisis del coeficiente de absorción es considerando una distribución exponencial de DOS descrita por la relación de Tauc (S. D. , T. , F., & P. , 2002) . En la literatura, este enfoque es considerado para poder procesar los datos. Sin embargo la correcta descripción de las propiedades ópticas de semiconductores orgánicos es considerando una distribución Gaussiana de densidad de estados (Ju-ka, Arlauskas, K. , & J., 2006).

En las figuras. 4.9 y 4.11, podemos identificar la región 1 señalada con un rectángulo vertical en la cual se observan tres regiones.

Tabla 1.3. Curvas de transmitancia y coeficiente de absorción para películas delgadas de compuesto OIC con disolventes: C₂H₆O, CHCl₂ y C₄H₈O

	
<p>Figura 4.6. Transmitancia vs. Longitud de onda utilizando como disolvente el Etanol (C₂H₆O) en concentración 5mg/5ml.</p>	<p>Figura 4.7. Curva del coeficiente de Absorción $\alpha(h\nu)$ utilizando como disolvente el Etanol (C₂H₆O).</p>
	
<p>Figura 4.8. Transmitancia vs. Longitud de onda utilizando como disolvente el Diclorometano (CHCl₂) en concentración 5mg/5ml.</p>	<p>Figura 4.9. Curva del coeficiente de Absorción $\alpha(h\nu)$ utilizando como disolvente el CHCl₂.</p>
	
<p>Figura 4.10. Transmitancia vs. Longitud de onda utilizando como disolvente el Tetrahidrofurano (C₄H₈O) en concentración 5mg/5ml.</p>	<p>Figura 4.11. Curva del coeficiente de Absorción $\alpha(h\nu)$ utilizando como disolvente el C₄H₈O.</p>

La región (a) a la cual corresponden las transiciones electrónicas de banda a banda. En esta posición calculamos el valor del gap para el compuesto de tipo OIC y corresponde a la región de saturación. Los valores se muestran en la Tabla 1.4.

La región (b) de las gráficas es responsable por las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y las colas de la banda de conducción, algunas veces llamada energía Urbach. En esta región se calculó la pendiente mediante un ajuste lineal. (C., A., & V. , 2008). En los semiconductores amorfos inorgánicos, este parámetro es asociado con el desorden interno en la película. En nuestro análisis encontramos que el valor de la pendiente para dos tipos de disolventes diferentes cambia significativamente por lo que podemos decir que la estructura de nuestro material cambia, reportando un grado de desorden mayor la muestra con el Diclorometano como disolvente.

Finalmente la región (c), se relaciona con el coeficiente de absorción por defectos. En nuestras graficas no se aprecia claramente esta región, esto puede deberse a la falta de sensibilidad con el que fueron obtenidas las muestras por el equipo. La otra posible explicación es que el coeficiente de absorción por defectos sea muy bajo, pero para respaldar esta declaración sería necesario realizar estudios de propiedades eléctricas en las muestras y relacionar este parámetro con parámetros como la energía de activación y conductividad a temperatura ambiente y la movilidad de los portadores de carga en el material.

Tabla 1.4. Parámetros ópticos obtenidos de las curvas del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón.

Número de muestra	Gap óptico E_g (eV)	Energía Urbach E_U (eV)
OIC- C ₂ H ₆ O	NC	NC
OIC-CH ₂ CL ₂	2.7	0.4±1
OIC-C ₄ H ₈ O	2.67	0.2±1

Finalmente en la figuras 4.7 se muestra el coeficiente de absorción para la muestra con Etanol como disolvente. Esta curva no fue posible analizarla con el enfoque de materiales amorfos inorgánicos ya que no es posible identificar claramente las tres regiones antes mencionadas.

De las observaciones anteriores podemos declarar que el efecto del disolvente en el parámetro del gap óptico es prácticamente nulo, mientras que el parámetro de la energía Urbach cambia lo doble entre la muestra OIC-CH₂CL₂ y la muestra OIC-C₄H₈O. Por lo anterior se puede decir que si se buscan aplicaciones en celdas solares de este material la muestra recomendada para continuar los estudios sería la muestra con el disolvente Tetrahidrofurano (OIC-C₄H₈O) ya que el valor de energía Urbach fue el menor y según los reportes en la literatura entre más pequeño sea este valor la estructura del material es más semejante a una estructura cristalina y por lo tanto se esperaría que los parámetros de desempeño de una celda solar tales como la eficiencia cuántica mejoren. (Alemán Ayala, Mansurova , & Klau, 2010)

IV.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LA CELDA SOLAR FABRICADA

Para conocer si el dispositivo electrónico construido poseía fotoconductividad, es decir que la celda solar al ser excitada con radiación solar emita corriente eléctrica. Para realizar esta prueba se empleó un simulador solar, y los resultados de esto se muestran en la figura 4.12.

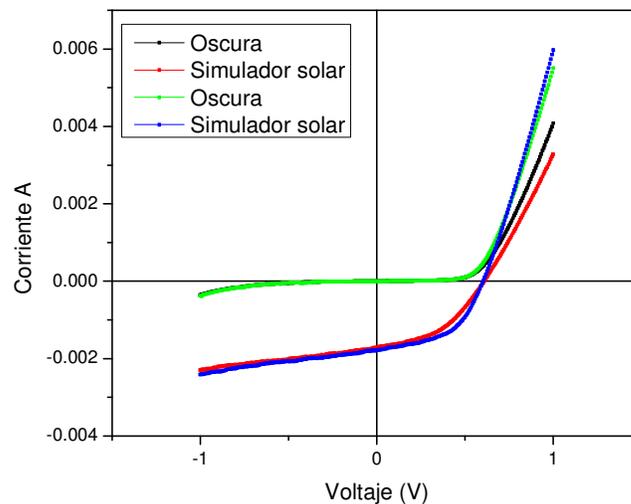


Figura 4.12. Grafica de fotoconductividad.

En esta grafica las líneas negra y verde se obtuvieron sin que la celda fuera sometida al simulador solar, y como se puede apreciar no conduce corriente hasta que se encuentra en la zona de conducción típica de un semiconductor. Por otro lado las curvas de color azul y roja son el resultado de la exposición de la celda al simulador solar, esto permite afirmar que el dispositivo presenta fotoconductividad, ya que al incidir radiación sobre la celda esta comenzó a conducir corriente de aproximadamente -0.002 Amperes a -1 Volt y al incrementarse el voltaje esta presento una mayor conducción de corriente. En las líneas azul y roja se aprecia que a partir de 0.5 Volts la celda permitirá una conducción de corriente que incrementa exponencialmente. El valor de la eficiencia cuántica para esta celda fue de 0.001%.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Se obtuvo el compuesto conjugado de tipo ologofenilemina conjugada por la ruta de síntesis convencional y se estudiaron sus propiedades ópticas en particular el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón en películas delgadas de compuestos de tipo OIC con diferentes disolventes. Se encontró que el valor del gap óptico calculado utilizando una distribución de densidad de estados con decaimiento exponencial con colas no depende del disolvente, reportando un valor aproximado a 2.6 eV, que está dentro del rango de valores reportados en la literatura para compuestos similares al nuestro. Se observó un cambio en la pendiente del ajuste lineal, para las diferentes muestras. Se encontró que depende fuertemente del disolvente, siendo la muestra con C₄H₈O la más recomendada para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares ya que muestra una estructura más ordenada según el valor reportado de su energía Urbach con 0.2 eV aproximadamente.

Respecto al resultado de la fabricación de la celda solar, se lograron fabricar 4 celdas y solo una de ellas presentó el efecto fotoeléctrico. Se calculó la eficiencia cuántica y se obtuvo un valor de 0.001%.

La posible razón del porque solo una de las celdas presentó actividad fotoeléctrica es por la forma de depósito de los electrodos ya que estos pueden no hacer un buen contacto con la capa activa de la celda. Otra posible razón es que el material pudo sufrir oxidación ya que la celda solar no fue encapsulada.

BIBLIOGRAFÍA

- A. González, R., & Aguilar P., C. M. (2010). TECNOLOGÍA OLED Y MOLED. Bogotá, Chapinero, Colombia: Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
- Adams, R., Bullock, R. E., & Wilson, W. C. (1923). J. Am. Chem. Soc.
- Alemán Ayala, K., Mansurova, S., & Klau. (2010). Influencia del sensibilizador reducción potencial de la sensibilidad de fotorrefractiva polímero composites.
- Baeza, A. (2005). Polimeros conductores inteligentes. México: Facultad de Química, UNAM.
- Barbosa, O., & et, a. (2012). Celdas solares orgánicas como fuente de energía. Acta Universitaria.
- Barrientos Rodríguez, H. (2005). Nuevos oligómeros y polímeros para aplicaciones en optoelectrónica, un estudio desde la caracterización. Saltillo, Coahuila, México.
- Bässler, H. (1990). Advances in Disordered Semiconductors.
- Blanco Bazaco, R. (2010). DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE POLÍMEROS CONJUGADOS FUNCIONALIZADOS. Madrid, España: UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- Bosh Coch, D. (2014). Estudio, aplicaciones y obtención del grafeno. Cataluña: Escola Vedruna Girona.
- Brabec, C., Sariciftci, N., & Hummelen, J. (2001). Advanced Materials.
- C., D., A., B., & V., D. (2008). Applied Physics Letters.
- Callister, Jr, W. (2007). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 1. Barcelona. ESPAÑA: REVERTÉ.
- Cardona, W. L. (2013). Energía renovable. Unidad inteligente de Negocios. Pro México. Secretaría de Economía, 30.
- Chamorro Coral, W. A., & Urrego Riveros, S. (2012). Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro. Bogota, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química.
- Choy M., M. (2002). Polímeros conductores como alternativa tecnológica en la protección de nuestro ambiente. Merida, Venezuela: Universidad de Los Andes. coreño, o. (s.f.).
- Coropceanu, V., Comil, J., Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R., & Brédas, J. (2007). Chem. Rev.
- D'Alelio, J. G., Crivello, J. V., & Schoening, R. K. (1967). J. Macromol. Sci. Chem.
- Euler, B. (1998). Solid State Commun.
- Fichou, D., & Mater, J. (2000). Chemistry.
- G. Zorrilla, J. (2000). Tema 4 Orbitales Moleculares.
- García Moreno, G. (2012). Semiconductores Orgánicos PI-Conjugados Basados en Tiofeno. Un Estudio Teórico. Jaén.
- García Pérez, J. A., Olmo Lopez, R. M., Teijón Rivera, J. M., & García Albendea, C. (1996). Química Teoría y Problemas. Albacete, España: Tébar Flores.
- Gerling Sarabia, L. G. (2013). Fabricación de celdas solares orgánicas de pequeña molécula y su caracterización mediante mediciones de intensidad de luz variable. Cataluña: Universidad Politécnica de Cataluña.
- Grigoras, M., Catanescu, C. O., & Macromol, J. (2004). Sci. Part C.

- Grünewald, M., Pohlmann, B., Movaghar, B., & Würtz Philos, D. (s.f.). Mag. B. Guerra Martínez, D. M. (2009). Dispositivos Fotovoltaicos Basados En Polimeros Conjugados. México, D.F: Instituto Politecnico Nacional.
- Hoppea, H., & Serdar Sariciftc, N. (2004). Organic solar cells: An overview. Linz, Austria: Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Physical Chemistry, Johannes Kepler University.
- I.T.T (E.E.). (s.f.). Estadística y Fenómenos de Transporte en Semiconductores. Valencia, España: Universitat de valència.
- International Energy Agency. (2013). Solar photovoltaics. Renewable Energy Outlook 2013, 211.
- J.L, M. R. (2011). Energía sustentable: Celdas fotovoltaicas orgánicas. Leon, Guanajuato, México.
- Ju-ka, Arlauskas, K. , S., & J., Ö. (2006). Journal of Non- Crystalline Solids.
- Kalinova, R., & Jossinov, C. (2007). Metathesis Chemistry: From Nanostructures Design to Synthesis of Advanced Materials. YavuzImamoglu and Valerian Dragutan.
- Kaya, I., & Inor, J. (2010). Organomet.Polym.
- Kaya, I., Koyuncu, S., & Culhaoglu, S. (2008). Polymer 2008.
- M., C. (2006). POLÍMEROS CONDUCTORES COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA EN LA PROTECCIÓN DE NUESTRO AMBIENTE.
- Maldonado Rivera, J. L. (2012). Energía sustentable: Celdas fotovoltaicas orgánicas. León, Gto., México: Centro de Investigaciones en Óptica A.C.
- Martínez Pérez, A. I. (2012). Mecanosíntesis Convencional de Nuevos Sistemas Conjugados de Tipo Oligofenileniminas y Estudio de Sus Propiedades Para Su Potencial Aplicación en la optoelectrónica . Pachuca, Hidalgo.
- Martinez, A. I. (2015). Synthesis of Photochromic Oligophenylenimines: Optical and Computational Studies. Molecules, 16.
- Mas Torrent, M., & Rovira, C. (2009). Transistores de efecto de campo basados en moléculas orgánicas (OFETs). Real Sociedad Española de Química.
- Mishra, A. B. (Angewandte Chemie). Small Molecule Organic Semiconductors on the move: Promises for Future Solar Energy Technology. 1.
- Morales Ortiz, J. V., & Sánchez Manzanares, J. A. (2003). Física y Química. Sevilla, España: MAD.
- Morgan, P. (1987). Macromolecules.
- Morgan, P. W., Kwolek , S. L., & Pletcher, T. C. (1987). Macromolecules.
- Movaghar, B., Grünewald, M., Ries, B., Bäessler, H., & Würtz, D. (1986). Phys. Rev. B, Vol. 33.
- Nieto, E., Fernandez, J. F., Duran, P., & Moure, C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. Madrid, España: Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey.
- Pardo Collantes, D., & Bailón Vega, L. A. (2006). FUNDAMENTOS DE ELECTRÓNICA DIGITAL. Salamanca, España: Ediciones Universidad Salamanca.
- Pérez Gutiérrez E., M. R. (2013). Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas. Leon, Guanajuato. México: Entreciencias.
- Pérez Gutiérrez, E., & Maldonado Rivera, J. L. (2013). Alternative source of renewable energy: Organic solar cells. Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.

- Pérez Morales, M. R. (2005). PELÍCULAS ORGÁNICAS DELGADAS PREPARADAS MEDIANTE DIVERSOS MÉTODOS, PROPIEDADES ÓPTICAS, MORFOLÓGICAS Y ELÉCTRICAS Tesis. Córdoba, España: Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada Universidad de Córdoba.
- Ponce Ortiz, R. (2008). Semiconductores Orgánicos basados en Oligotiofenos Tetracianosustituídos: Estudio Espectroscópico, Electroquímico y Teórico. Málaga: UNIVERSIDAD DE MÁLAGA.
- Pope, M., & E. Swenberg, C. (1996). Semiconductors, Organic-Electronic Properties. Pope, M., & Swenberg, C. (1999). Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. 2nd Edition. New York: Oxford.
- Quintero Torres, R. (1996). Electrónica física. México, D.F: Universidad Autonoma Metropolitana.
- R., B. B. (2010). DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE POLÍMEROS. Madrid, España.
- Rivera, E. (2004). Rev. Soc. Quím. Méx.
- Rodríguez González , C., & Vasilievna Kharissova, O. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. Nuevo Leon: UANL.
- S. D. , B., T. , F., F., H., & P. , T. (2002). Phys. Status Solidi B.
- Schönherr, G., Bäessler, H., & Silver, M. (1981). Advances in Disordered Semiconductors.
- Secretaria de Energía. (2013). Prospectiva del Sector Eléctrico 2013-2027. C.d México: SENER.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarm, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene. Pennsylvania, Philadelphia.
- Steinkopf, W., & Edge, N. (1938). Chem.
- Thomas, O., Inganäs, O., & Andersson , M. R. (1998). Macromolecules.
- Torres, J. (2002). Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). Washington, DC: Milan Stolka, Consultant.
- U.S. Energy Information Administration. (16 de Diciembre de 2013). AEO2014 EARLY RELEASE OVERVIEW. Obtenido de http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/early_elecgen.cfm
- Vigil galan , O. (2008). Conversión fotovoltaica: una contribución en la solución de la crisis energetica global. Sociedad Mexicana de Física.
- Wang, C., Shieh, S., LeGoff, E., & Kanatzidis, M. G. (1996). Macromolecules.