



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Evaluación de polímeros del tipo azo por medio de caracterización espectroscópica y eléctrica para un posible uso en celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs)**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero Mecánico**

**P R E S E N T A**

Mario Zamora Ramírez

**DIRECTORA DE TESIS**

Dra. Ana Laura Pérez Martínez



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023**

## AGRADECIMIENTOS

A la dra. Ana Laura Pérez Martínez por su paciencia y asesoría en la elaboración de este trabajo.

Al Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) de la Facultad de Ingeniería de la UNAM por el apoyo con el préstamo del equipo utilizado en las primeras etapas de este trabajo.

A los doctores Rogelio Mendoza Pérez y José Alfredo Del Oso Acevedo de la UACM plantel San Lorenzo Tezonco por el apoyo prestado en la caracterización fotoeléctrica de las celdas OPV elaboradas.

Al UDIATEM de la Facultad de Ingeniería de la UNAM por el uso de sus instalaciones y equipo prestado para la elaboración de este trabajo.

Al departamento de Química de la División de Ciencias Básicas de la Facultad de ingeniería de la UNAM por el uso de sus instalaciones y equipo prestado en la última etapa de elaboración de este trabajo.

# ÍNDICE

<b>1. RESUMEN</b> .....	1
<b>2. GLOSARIO DE TÉRMINOS</b> .....	2
<b>3. INTRODUCCIÓN</b> .....	5
<b>4. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES</b> .....	8
4.1 Funcionamiento de la celda OPV, proceso de conversión fotovoltaica .....	9
4.2 Materiales tipo n y p.....	12
4.3 Estructura química .....	15
4.4 Polímeros sensibilizados con colorantes polares.....	17
4.5 Colorantes orgánicos.....	17
4.6 Peso, forma y estructura molecular .....	21
4.7 Cristalinidad en los polímeros .....	22
4.8 Arquitectura de las celdas OPV .....	23
4.9 Depósito por giro.....	27
4.10 Descarga corona (poling).....	28
4.11 Caracterización eléctrica .....	31
4.12 Método de Van Der Pauw .....	33
4.13 Espectroscopía UV-vis .....	34
4.14 Determinación del ancho de banda prohibida (Eg) .....	36
4.15 Caracterización eléctrica-óptica de celdas OPVs .....	37
4.16 Degradación de polímeros.....	39
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	42
5.1 Procedimiento de fabricación.....	43
5.2 Limpieza de los sustratos.....	43
5.3 Preparación de la solución polimérica.....	44
5.4 Equipo de recubrimiento por centrifugación “spin coating” .....	45
5.5 Configuraciones de películas utilizadas .....	49
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	54
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	62
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	64

## 1. RESUMEN

Este trabajo de tesis evalúa la respuesta fotoeléctrica de macromoléculas del tipo azo, en específico polimetabenzato (mB) y polimetacinamato (mC), por medio de caracterización espectroscópica y eléctrica para su posible aplicación en prototipos que simulen celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs), fabricados en arquitectura invertida con los polímeros en heterounión de volumen con fullereno PC<sub>61</sub>BM y Alq3 sintetizados en película delgada como medio activo, depositados por medio de la técnica de depósito por giro sobre vidrio y vidrio-ITO.

En la caracterización de las películas se utiliza espectroscopía UV-vis para localizar la absorción máxima de las películas orgánicas y microscopía para determinar su espesor, por medio del método de Van Der Paw se determina la resistividad del material, tipo de dopado, densidad de carga, nivel de dopado y la movilidad de los portadores de carga.

Mediante la construcción de dispositivos sencillos que realicen el proceso fotovoltaico se verifica la eficiencia de la capa activa en diferentes configuraciones, irradiándolos con luz solar se caracterizan eléctricamente construyendo la curva tipo diodo. Y aunque existe respuesta fotoeléctrica en los polímeros utilizados se registran eficiencias muy bajas por varios motivos pudiendo ser la principal la baja concentración de fullereno utilizado.

## 2. GLOSARIO DE TÉRMINOS

**Banda de energía permitida.** Una banda o rango de niveles de energía que un electrón en un cristal puede ocupar según la mecánica cuántica [33, p.98].

**Banda de energía prohibida.** Una banda o rango de niveles de energía que un electrón en un cristal no tiene permitido ocupar en base a la mecánica cuántica [33, p.99].

**Coefficiente de absorción.** Número relativo de fotones absorbidos por unidad de distancia en un semiconductor que se indica mediante el parámetro  $\alpha$  [33, p.662].

**Coefficiente de difusión.** El parámetro que relaciona el flujo de partículas con el gradiente de densidad de partículas [33, p.183].

**Compuesto aromático.** Un compuesto cíclico que contiene cierta cantidad de enlaces dobles conjugados, caracterizado por una energía de resonancia extraordinariamente grande. Para ser aromático, todos los átomos de su anillo deben tener orbitales p no hibridados que se traslapen para formar un anillo continuo. En la mayor parte de los casos, la estructura debe ser plana y tener  $(4N+2)$  electrones pi, siendo N un entero. La deslocalización de los electrones pi sobre el anillo da como resultado una disminución de la energía electrónica [11, p.740].

**Contacto óhmico.** Un contacto de metal-semiconductor de baja resistencia que proporciona conducción en ambas direcciones entre el metal y el semiconductor [33, p.364].

**Diagrama energía-momento de un semiconductor.** La gráfica de la energía de los electrones en un cristal frente a k, donde k (momento cristalino) es la constante relacionada con el momento electrónico y la interacción con el cristal [33, p.99].

**Electrones deslocalizados.** Electrones que están repartidos entre varios átomos de una molécula en lugar de estar localizados entre dos átomos [31, p. G4].

**Energía de Fermi.** En la definición más simple, la energía por debajo de la cual todos los niveles energéticos están llenos de electrones y por encima del cual todos los estados están vacíos en  $T = 0$  [K], [33, p.99].

**Enlace pi ( $\pi$ ).** Enlace formado por el traslape lateral de dos orbitales p. Un enlace pi tiene su densidad electrónica en dos lóbulos, uno arriba y uno debajo de la línea de unión de los núcleos [11, p.78].

**Enlace sigma ( $\sigma$ ).** Enlace covalente en el que la densidad electrónica está concentrada en el eje internuclear [31, p.G5].

**Enlace por puente de hidrógeno.** Atracción particularmente fuerte entre un par de electrones no enlazados y un átomo de hidrógeno electrofílico O-H o N-H. Los enlaces por puente de hidrógeno tienen energías de enlace de aproximadamente 20 [kJ/mol], a diferencia de los 400 [kJ/mol] de los enlaces C-H típicos [11, p.77].

**Enlaces dobles conjugados.** Enlaces dobles que se alternan con enlaces sencillos, con interacción por el traslape de los orbitales p en los enlaces pi [11, p.702].

**Espectro electromagnético.** Intervalo de todas las frecuencias electromagnéticas posibles de cero al infinito. En la práctica, los intervalos van de las ondas de radio a los rayos gamma [11, p.553].

**Espectroscopia de absorción.** Medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto como una función de la longitud de onda [11, p.553].

**Espectroscopia UV-visible.** La medición de la absorción de luz ultravioleta y visible como una función de la longitud de onda. La luz ultravioleta consiste en longitudes de onda que van de 100 a 400 nm. La luz visible es de aproximadamente 400 nm (violeta) a 750 nm (roja) [11, p.702].

**Estado excitado.** Estado de más alta energía que el estado basal [31, p. G5].

**Fotocorriente.** Corriente generada en un dispositivo semiconductor debido al flujo de exceso de portadores generados por la absorción de fotones [33, p.663].

**Fotón.** Paquete de energía electromagnética sin masa [11, p.553].

**Fuerzas de van der Waals.** Fuerzas de atracción entre moléculas neutras, incluidas las fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas de dispersión de London. Fuerzas dipolo-dipolo: Fuerzas entre moléculas polares que resultan de la atracción de sus momentos dipolares permanentes. Fuerzas de London: Fuerzas intermoleculares que resultan de la atracción de momentos dipolares temporales correlacionados, inducidos en moléculas adyacentes [11, p.77].

**Fullerenos.** Término genérico común para indicar grupos de carbonos parecidos al C<sub>60</sub> (buckminsterfullereno) y los compuestos relacionados con ellos [11, p.740].

**Función de onda.** Descripción matemática de un estado permitido de energía de un electrón (un orbital) en el modelo del átomo según la mecánica cuántica; por lo regular se representa con la letra griega  $\psi$  [31, p. G6].

**Grupo funcional.** Átomo o grupo de átomos que imparte propiedades químicas características a un compuesto orgánico [31, p. G6].

**Hibridación.** Mezcla de diferentes tipos de orbitales atómicos para producir un conjunto de orbitales híbridos equivalentes [31, p. G6].

**Hueco.** La "partícula" cargada positivamente asociada con un estado vacío en la parte superior de la banda de valencia [33, p.99].

**Longitud de enlace.** Es la diferencia entre el valor medio de la longitud de los enlaces C–C y C=C a lo largo del espaciador de un sistema D– $\pi$ –A [32, p.238].

**Orbital atómico híbrido.** Orbital direccional formado por la combinación de los orbitales s y p del mismo átomo núcleos [11, p.78].

**Orbital deslocalizado.** Orbital molecular que resulta a partir de la combinación de tres o más orbitales atómicos. Cuando se llena, estos orbitales dispersan la densidad electrónica sobre todos los átomos involucrados [11, p.702].

**Orbital molecular (OM).** Orbital formado por el traslape de orbitales atómicos de átomos distintos. Los OM pueden ser de enlace o de antienlace, pero sólo los OM de enlace están llenos en la mayoría de las moléculas estables.

Un orbital molecular de enlace ubica una gran cantidad de densidad electrónica en la región de enlace entre los núcleos. La energía de un electrón en un OM de enlace es menor que en un orbital atómico.

Un orbital molecular de antienlace ubica la mayoría de la densidad electrónica fuera de la región de enlace. La energía de un electrón en un OM de antienlace es más elevada que en un orbital atómico [11, p. 78].

**Polímero.** Molécula grande compuesta por muchas unidades más pequeñas (monómeros) enlazados entre sí [11, p.1033].

**Presión osmótica.** La presión que es preciso aplicar a una disolución para detener la ósmosis desde el disolvente puro hacia la disolución. Mientras que la **ósmosis** es el movimiento neto de disolvente a través de una membrana semipermeable, hacia la disolución que tiene mayor concentración de soluto [31, p.G9].

**Temperatura de transición vítrea (Tg).** Temperatura arriba de la cual un polímero se vuelve elástico o flexible [11, p.1239].

### 3. INTRODUCCIÓN

La reducción de las reservas de los combustibles fósiles (petróleo particularmente) a nivel mundial muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas (tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar).

La búsqueda de estas fuentes alternas es uno de los más importantes retos que actualmente la humanidad enfrenta.

En particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más familiar usa celdas solares basadas en silicio en las cuales la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico.

La industria de estas celdas solares inorgánicas se inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5 % de la energía del sol produciendo solo 5 mW de potencia eléctrica. Estas celdas solares inorgánicas han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayor al 20 %. La aplicación de esta tecnología solar inorgánica es encontrada en muchos instrumentos como una calculadora o un reloj, en la alimentación de teléfonos de emergencia en las carreteras, en lámparas decorativas de jardín, etcétera. No obstante, esta tecnología basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo; además, dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes como el CO<sub>2</sub>.

Una alternativa para abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos, ha existido un notable interés y mucha investigación para que estos materiales puedan emular el comportamiento de dispositivos basados en sustancias inorgánicas. Ejemplos de estos dispositivos son las celdas solares y los diodos emisores de luz (LEDs). Fue solo hasta años recientes que el progreso logrado en la investigación básica y aplicada ha permitido considerar los materiales orgánicos para ser usados como una alternativa viable en esas aplicaciones las cuales se denominan de forma genérica "opto-electrónicas".

La optoelectrónica es la rama de la electrónica que trata con la luz, los dispositivos ópticos son aquellos que responden a la radiación de la luz, o que emiten radiación. Estos dispositivos responden a una frecuencia específica de radiación.

Como caso particular, en los últimos 20 años se han dedicado grandes esfuerzos para desarrollar diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) los cuales tienen aplicaciones en pantallas señalizadoras (*displays*) e incluso en iluminación. Como resultado de estos esfuerzos, se cuenta actualmente con una tecnología ya madura que está entrando al mercado comercial para competir en varios nichos de aplicación, sobre todo en aquellos en donde se requieren pantallas delgadas y flexibles:





**Figura 1. Ejemplos de aplicación de la tecnología OLED. Imágenes de Sony Group Corporation:**  
<https://www.sony.com/ja/SonyInfo/News/Press/200705/07-053/> y Audi Media Services:  
<http://prensa.audi.es/2011/12/05/audi-sistemas-de-iluminacion/audi-iluminacion-swarm-oled-01/#>

La maduración de la tecnología de los OLEDs impulsó a otras tecnologías basadas en materiales orgánicos, como son las celdas solares orgánicas de películas sólidas de estructura amorfa, conocidas como celdas OPV (Organic Photovoltaic).

La evolución de la eficiencia de conversión lograda desde la década de los 70s en las celdas OPV ha sido impactante: en 1975 fue del 0.001%, en 1986 del 1%, en 2006 fue del 5.5%, en 2009 del 6.1 % y actualmente se han reportado eficiencias superiores al 9%. No obstante, es de importancia señalar que en los grupos de investigación y en la literatura la mayoría de las investigaciones reportan eficiencias típicas entre 3 y 5%. Tanto el incremento de la eficiencia y de la vida útil de las celdas OPVs, como del almacenamiento de la energía eléctrica obtenida permitirán a mediano plazo competir con la tecnología inorgánica convencional.

Actualmente, el tiempo de vida de las celdas solares orgánicas producidas en los laboratorios es de semanas a meses, aproximándose cada vez más al año (compárese esta duración con la de materiales inorgánicos que es de 15-20 años). Es recomendable tener acumuladores eléctricos para el almacenaje de esta energía eléctrica foto-generada, ya que, aún y cuando se llegara a tener una alta eficiencia, usualmente no será posible alimentar directamente a algún dispositivo con la sola conversión solar.

Bastaría tener una celda solar orgánica con baja eficiencia de conversión (*e.g.* 5 %) y un buen sistema de almacenaje para que esta conversión fotovoltaica de energía eléctrica pudiera ser de utilidad para ciertos usos.

Para la fabricación de las celdas basadas en silicio normalmente se requiere de cuartos limpios. Esto es, para producir estas celdas inorgánicas se requiere control en la cantidad de partículas del aire, temperatura, humedad, flujo de aire, presión interior del aire, iluminación, etcétera. Estos cuartos limpios pertenecen a una tecnología muy costosa y, sobre todo, a gran escala que pocas instituciones pueden tener (*e.g.* las fábricas). Por el contrario, para producir las celdas OPVs no se requiere tener un control estricto de los parámetros antes mencionados y éstas pueden fabricarse en laboratorios con equipos mucho más económicos sin necesidad de cuartos limpios, además de poder procesarse a bajas temperaturas, a diferencia de las celdas inorgánicas que debido a que se procesan a altas temperaturas, se limita la gama de sustratos en que pueden ser depositadas.

Por todo lo anterior, es difícil decir cuántas veces más económica será la producción de celdas OPVs en comparación con el costo de producción de celdas inorgánicas, aunque es claro que por el simple hecho de no requerir cuartos limpios para la fabricación de celdas orgánicas, implica un menor costo en la energía obtenida.

Ahora bien, cuando se habla de residuos contaminantes con el uso de celdas inorgánicas se habla de que durante la producción de los paneles solares se tienen emisiones como el CO<sub>2</sub> y de que, después de su vida útil (unos 20 años), se tienen residuos como el telurio de cadmio y el plomo de las soldaduras (que en grandes cantidades pueden ser peligrosos). Otros residuos dañinos pudieran ser el tetracloruro de silicio. Para el caso de las celdas OPV, no se tendrán este tipo de contaminantes y, al contrario, seguramente con el desarrollo de nuevos materiales se buscará reducir al mínimo este problema. Otra dificultad que se observa en la producción de celdas inorgánicas, en particular con silicio cristalino, es su rigidez, la nula transparencia óptica y su considerable masa. El uso de las celdas OPV, estará enfocado en mochilas (ya hay prototipos), portafolios, carpas para fiestas, para circos, para reuniones, en estaciones de autobuses (ya hay prototipos), en ventanas de edificios, etcétera, todo lo anterior para alimentar eléctricamente pequeños dispositivos como celulares y pequeñas lámparas de iluminación. Todas estas aplicaciones pueden hacerse realidad dada la flexibilidad, transparencia y ligereza de esta nueva tecnología polimérica.

Estas propiedades se deben a que las celdas OPV pueden fabricarse totalmente a partir de polímeros con grosores del orden de 100 nm. Dicha tecnología polimérica permite que puedan ser diseñados a partir de su estructura molecular y así, se puedan ajustar sus propiedades, lo que constituye una de las principales motivaciones de la investigación y el interés de la industria en la energía fotovoltaica orgánica.

Se prevé que ambas tecnologías de celdas solares (inorgánica y orgánica) serán complementarias en un futuro, encontrando cada una de ellas sus aplicaciones particulares. Ciertamente hoy en día parece muy difícil que a través de la sola conversión fotovoltaica puedan sustituirse las fuentes tradicionales de energía, pero existen otras opciones como la energía eólica y también, por ejemplo, los biocombustibles. En este mundo globalizado, algunos países han logrado conjuntar esfuerzos para desarrollar fuentes renovables de energía como es el caso de Alemania. Este país es líder mundial en este tipo de energías y se ha propuesto generar 20 % de sus requerimientos energéticos a través de tecnologías renovables. En particular, Alemania es el principal productor de energía fotovoltaica superando a Japón, siendo también líder mundial en energía eólica.

En un futuro, estas tecnologías renovables en su conjunto (eólica, biocombustibles, fotovoltaica inorgánica y orgánica, entre otras) podrían ser una fuente energética sumamente importante para cuando el petróleo se agote.

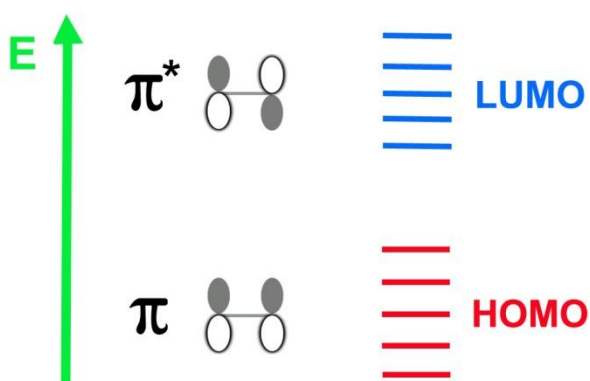
A la vista de lo expuesto previamente, para que las celdas OPVs tengan realmente un impacto comercial profundo es necesario que las eficiencias de conversión de luz solar a eléctrica sean mayores al 10 %, con un tiempo de vida de varios años y que cuenten con sistemas de almacenamiento de energía adecuados. Para lograr este impacto, se hace notar que el número de publicaciones y de grupos de investigación en este campo se ha incrementado considerablemente en los últimos años. La característica que guardan estos grupos de investigación es la de estar conformados de manera multidisciplinaria y dedicados a la búsqueda de novedosos materiales orgánicos y de nano tecnologías para ser usados en aplicaciones fotovoltaicas.

## 4. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

Un **compuesto orgánico** es aquél que está formado principalmente por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H). Estos compuestos pueden contener átomos de nitrógeno (N), oxígeno (O), azufre (S), entre otros; los átomos de carbono se unen por enlaces covalentes que pueden ser de dos diferentes tipos, *sigma* ( $\sigma$ ) y *pi* ( $\pi$ ). Los primeros son enlaces sencillos, es decir, solo intervienen un par de electrones, mientras que en los enlaces *pi* pueden existir un enlace doble o uno triple; ambos enlaces ( $\sigma$  y  $\pi$ ) presentan diferentes propiedades tanto estructurales como electrónicas. Asimismo, el estado físico, la solubilidad, la reactividad y otras propiedades de cada una de las moléculas dependen de su estructura [1].

Los polímeros en general son materiales aislantes, sin embargo, los polímeros usados como semiconductores orgánicos presentan en su estructura molecular una columna vertebral a lo largo de la cual los átomos de carbono, u otros elementos, están hibridados en  $sp^2$  y por lo tanto poseen un orbital atómico  $\pi$ , la conjugación (superposición) de estos orbitales  $\pi$  a lo largo de la columna vertebral polimérica, resulta en la formación de orbitales moleculares  $\pi$  con electrones deslocalizados, (dicha deslocalización es menor que en materiales inorgánicos) dotando a los electrones de mayor movilidad. La conductividad se basa fundamentalmente en la libertad de movimiento de electrones que están unidos débilmente a los átomos. Una molécula es más conjugada mientras más dobles y/o triples enlaces contenga, lo que le confiere además estabilidad y baja energía total molecular.

Las macromoléculas formadas por monómeros con un sistema  $\pi$ -conjugado sufren en su distribución electrónica alteraciones (hibridación) que definen los niveles electrónicos de frontera, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, highest occupied molecular orbital) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) [2]. Estos niveles HOMO y LUMO son análogos a las bandas de valencia y conducción en un semiconductor inorgánico. HOMO es el orbital molecular con mayor energía que tiene electrones y LUMO es el orbital molecular de más baja energía que no contiene electrones.



*Figura 2. En un sistema  $\pi$  conjugado, los átomos de carbono están hibridados en  $sp^2$ , éstos enlaces forman 3 enlaces fuertes  $\sigma$  con átomos vecinos. Los orbitales  $p$  restantes forman enlaces  $\pi$  más débiles en una nube deslocalizada de electrones. El sistema  $\pi$  puede tener diferentes configuraciones de enlace, de acuerdo con la función de onda de los electrones de átomos vecinos superpuestos. Se pueden tener dos diferentes estados de enlace  $\pi$ , con los estados de enlace y antienlace correspondientes a diferentes niveles de energía. El HOMO y el LUMO se refieren a las bandas de energía que corresponden a diferentes estados de hibridación de los enlaces  $\pi$  que darán lugar a diferentes niveles de energía en un semiconductor orgánico [5, p.2].*

La diferencia de energía entre estos dos orbitales puede considerarse como la brecha energética del material polimérico o el denominado gap, el cual algunas veces sirve como medida de la excitabilidad de la molécula, entre más pequeña sea la diferencia energética, más fácilmente es excitada. El valor del bandgap depende de varios factores estructurales como la longitud de la cadena, en el caso de sistemas poliméricos, la planaridad (menor superposición orbital), la alternancia de la longitud de enlace y la presencia de unidades dadoras yceptoras de electrones [1]. En los polímeros tradicionales con electrones altamente localizados (en torno a los enlaces tipo  $\sigma$ ) se requieren energías mayores a 5 eV para ser excitados, mientras que los polímeros semiconductores requieren energías de entre 1 y 4 eV para ser excitados [20, p.7].

En un semiconductor real, las bandas de valencia y conducción no son planas, sino que varían dependiendo de los llamados k-vectores, que describen el momento cristalino del semiconductor. Si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se produce en el mismo vector k, un electrón puede ser excitado desde la banda de valencia a la banda de conducción sin un cambio en el momento de cristal. Tal semiconductor se llama material de banda directa. Si el electrón no se puede excitar sin cambiar el impulso cristalino, hablamos de un material de banda indirecta. El coeficiente de absorción en un material de banda directa es mucho mayor que en un material de banda prohibida indirecta, por lo tanto el absorbedor puede ser mucho más delgado [3, p.24].

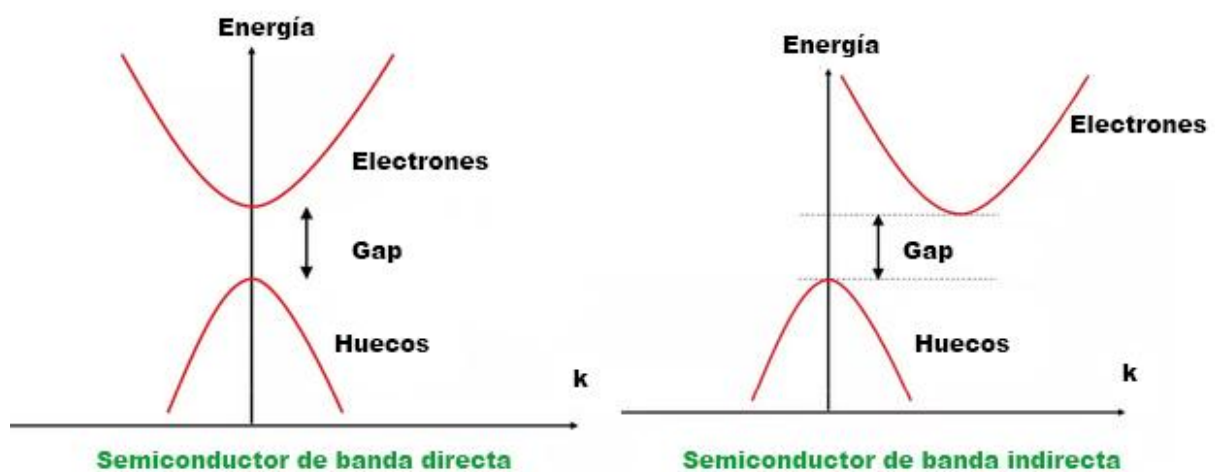
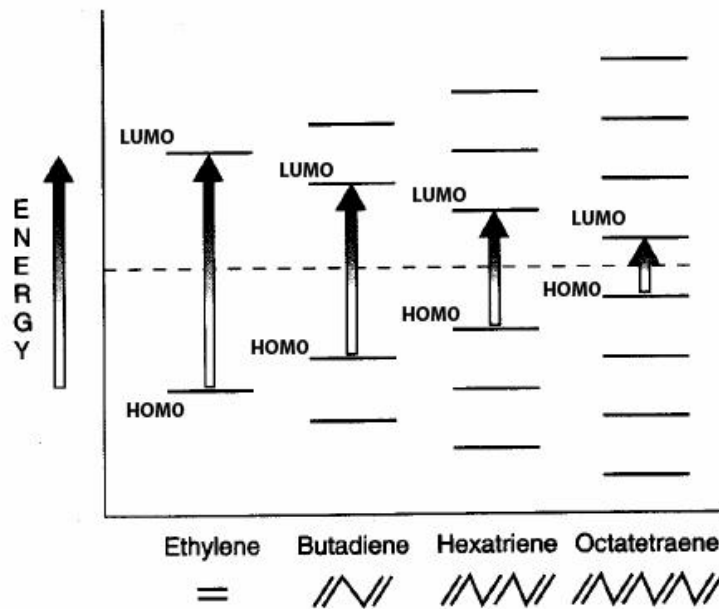


Figura 3. Diagramas energía-momento de un semiconductor [3, p.68].

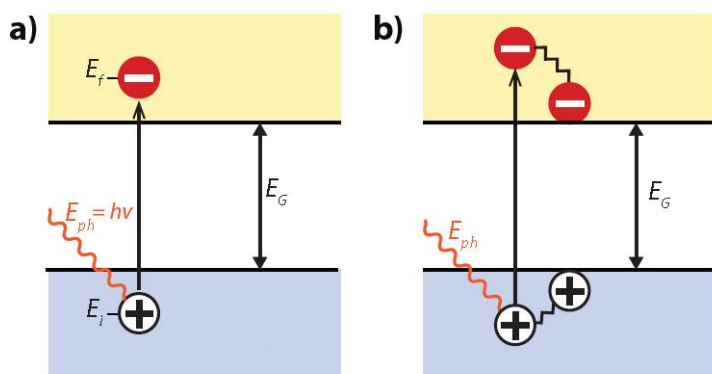
#### 4.1 Funcionamiento de la celda OPV, proceso de conversión fotovoltaica

El proceso para producir electricidad a través de la conversión de fotones se conoce como efecto fotovoltaico. Cuando una celda OPV se ilumina, la luz es absorbida por el material orgánico, excitando electrones que deberán superar la brecha energética, mientras más conjugada sea la molécula (Figura 4), menor será la brecha energética entre el HOMO y el LUMO, y los máximos de absorción lumínica se desplazarán hacia longitudes de onda más largas, mejorando la generación de portadores de carga [1].



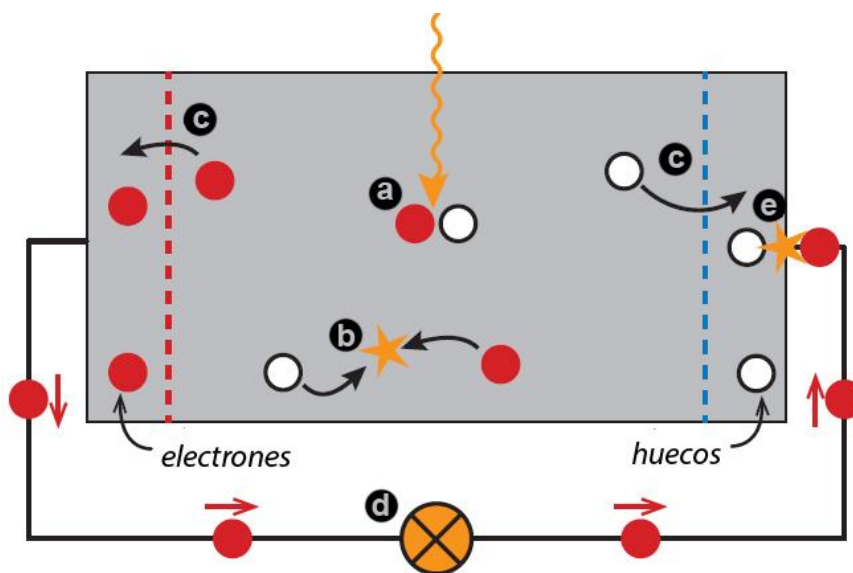
**Figura 4. La conjugación en compuestos orgánicos disminuye la brecha energética entre los niveles HOMO y LUMO [28].**

Al superar los electrones la brecha energética, crean al mismo tiempo huecos (que se comportan como partículas con carga positiva) en el nivel HOMO (figura 5), sin embargo electrones y huecos permanecen enlazados debido a la atracción electrostática, formando excitones (pares electrones – huecos), la energía de este enlace es típicamente grande (0.3 – 0.5 eV), cerca de 20 veces mayor que en el caso de los materiales inorgánicos, figura 6 (a). En consecuencia la absorción óptica en materiales orgánicos no conduce directamente a portadores libres de electrones y huecos, tales excitones pueden difundirse a través del material de alrededor de 10 nm (longitud de difusión excitónica) y tienen un tiempo de vida bajo (unos pocos nanosegundos) [3, p.201], por lo que pueden recombinarse tratando de alcanzar el estado de equilibrio inicial, dependiendo de las propiedades del semiconductor, diferentes tipos de recombinación pueden ocurrir, liberando energía mediante la emisión de un fotón (recombinación radiativa) o transfiriendo energía a otros electrones o huecos o vibraciones en las moléculas (recombinación no radiativa), figura 6 (b).



**Figura 5. a) Absorción de un fotón en un semiconductor con una brecha energética  $E_G$ . El fotón con una energía  $E_{ph}$  excita un electrón desde un nivel inicial de energía  $E_i$  a un nivel de energía final  $E_f$  al mismo tiempo deja un hueco en el nivel de energía inicial. b) Si la energía del fotón es mayor que  $E_G$ , entonces posee una energía mayor a la que corresponde a los electrones de esa banda de conducción en equilibrio térmico, por lo que cede el exceso de energía en forma de calor y pasa a ocupar los niveles cercanos en el fondo de la banda de conducción [3, p. 24].**

Para poder utilizar la energía almacenada en el excitón y poder realizar trabajo en un circuito eléctrico externo, los excitones primero deben disociarse, y para esto, se colocan membranas semipermeables a ambos lados del material absorbedor de fotones (capa activa), de modo que los electrones solo puedan fluir a través de una de las membranas y los agujeros a través de la otra membrana, en la mayoría de las celdas solares estas membranas están formadas por materiales de tipo n y p, figura 6 (c). De esta manera las celdas solares deben diseñarse de modo que los electrones y huecos puedan alcanzar las membranas antes de que se recombinen, es decir, el tiempo que requiere el transporte de cargas, para alcanzar las membranas, debe ser más corta que su vida útil. Los excitones generados a una distancia mayor que la longitud de difusión excitónica, tenderán a recombinarse antes de que puedan alcanzar la interfaz donante-aceptor y se separen, este requisito limita el espesor de la capa activa. La migración de excitones en materiales orgánicos ocurre por un proceso relativamente lento de salto entre sitios localizados [3, p. 25 -26].

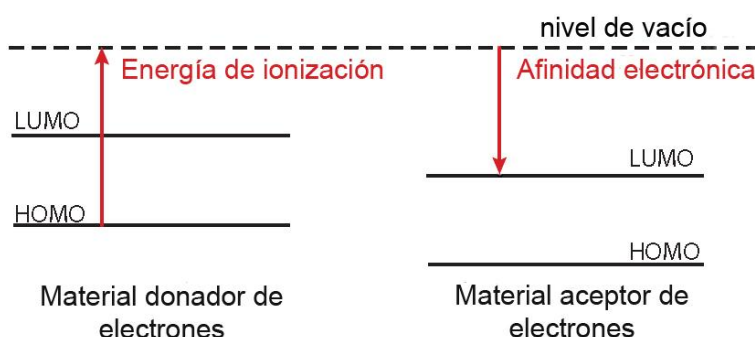


**Figura 6.** a) La absorción de un fotón genera un excitón. b) Usualmente los electrones y huecos se recombinan. c) Por medio de membranas semipermeables electrones y huecos pueden ser separados. d) Los electrones separados pueden fluir en un circuito eléctrico. e) Recombinación de electrones y huecos.

## 4.2 Materiales tipo n y p

En semiconductores orgánicos, para establecer si un material es tipo p o tipo n, se debe introducir el concepto de nivel de vacío. El nivel de vacío es la energía de un electrón estacionario libre que está fuera de cualquier material, o en el vacío. Este nivel se usa como el nivel de referencia para comparar los niveles de energía de los materiales diferentes. La energía de ionización es la energía requerida para excitar un electrón desde la banda de valencia u HOMO al estado de vacío (su energía corresponde al potencial de ionización). La afinidad electrónica es la energía obtenida de llevar un electrón desde el nivel de vacío, justo fuera del semiconductor o polímero, hasta el fondo de la banda de conducción o nivel LUMO, (su energía corresponde a la afinidad electrónica) figura 7 [3, p. 199]. Cuando un material tiene un bajo potencial de ionización (mayor energía en el orbital HOMO), puede liberar un electrón más fácilmente, es decir, actúa como un donador de electrones, conduce huecos y es un material tipo p. Por otro lado, cuando un material tiene una alta afinidad electrónica (menor energía en el orbital LUMO) puede aceptar fácilmente un electrón adicional en la banda de conducción o LUMO, por lo tanto actúa como un aceptador y conductor de electrones y es un material tipo n [1]. Además, existen materiales llamados ambipolares que son aquellos que presentan una eficiente inyección de carga y altas movilidades tanto para huecos y electrones.

**Figura 7. Niveles de energía en un material donador y aceptor electrónico [3, p.202].**

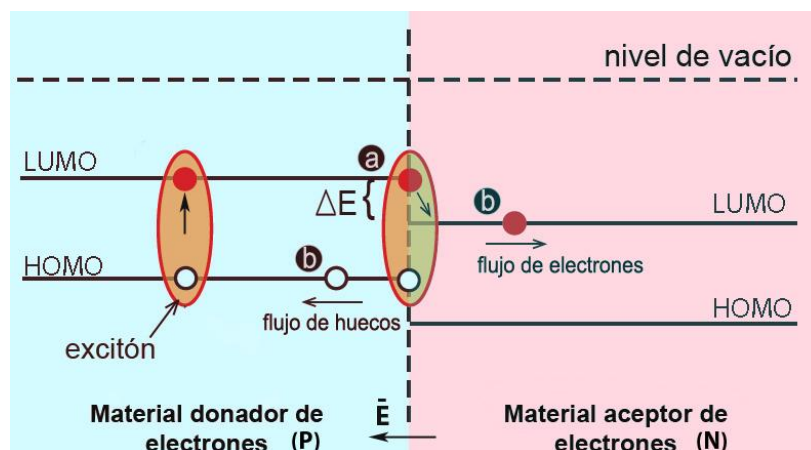


Los semiconductores de tipo n poseen bajos niveles de energía LUMO y una alta movilidad de los electrones. Sin embargo, los semiconductores orgánicos suelen presentar altos valores de energía del orbital LUMO, por lo que se suele utilizar grupos funcionales electrón-atrayentes como F, Cl, CN, etc., que disminuyen la energía del orbital LUMO y favorecen la obtención de materiales conductores de electrones [4, p. 7].

Si un material donante de electrones y uno aceptor de electrones se juntan, se forma una interfaz entre ambos (heterounión). El HOMO y el LUMO de ambos polímeros se pueden alinear considerando sus niveles de energía con referencia al nivel de vacío, figura 8. En la interfaz se aprecia una diferencia en los niveles HOMO y LUMO. Debido a esta diferencia, una fuerza electrostática aparece entre los dos materiales. Si los materiales son elegidos de tal forma que la diferencia energética  $\Delta E$  sea grande (mayor a la energía de enlace del excitón, típicamente mayor que 0.3 eV), estos campos eléctricos locales pueden romper el excitón, figura 8. Si  $\Delta E$  es demasiado pequeño, sería difícil conseguir una separación de carga eficaz; y si es demasiado grande, se produciría mucha pérdida de energía [5, p. 19].

El electrón puede entonces ser inyectado en el aceptador de electrones mientras que un agujero permanece en el material donador de electrones. De esta forma, los electrones se mueven a través del material aceptor hacia el cátodo (que químicamente se reduce) y los huecos a través del material donante hacia el ánodo (que se oxida). Así la naturaleza del dopaje en los semiconductores orgánicos puede ser muy diferente de la del dopaje habitual en materiales inorgánicos. A pesar de que los niveles de Fermi siguen siendo importantes, la desviación de los niveles energéticos HOMO y LUMO en la interfaz, es un factor crucial para el funcionamiento de estos dispositivos, como consecuencia de esto, es más apropiado hablar de una unión D/A (donador – aceptor) en lugar de P/N para el caso de las celdas solares orgánicas [18, p.20].

**Figura 8. Detalle de la disociación del excitón en la interface de los materiales donador y aceptor electrónicos. La diferencia de potencial entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor tiene que ser menor que la diferencia de potencial del enlace excitónico (el gap del material menos la energía del enlace) sólo así la transferencia electrónica es un proceso energéticamente favorable [5, p.4, ] [3, p. 202].**

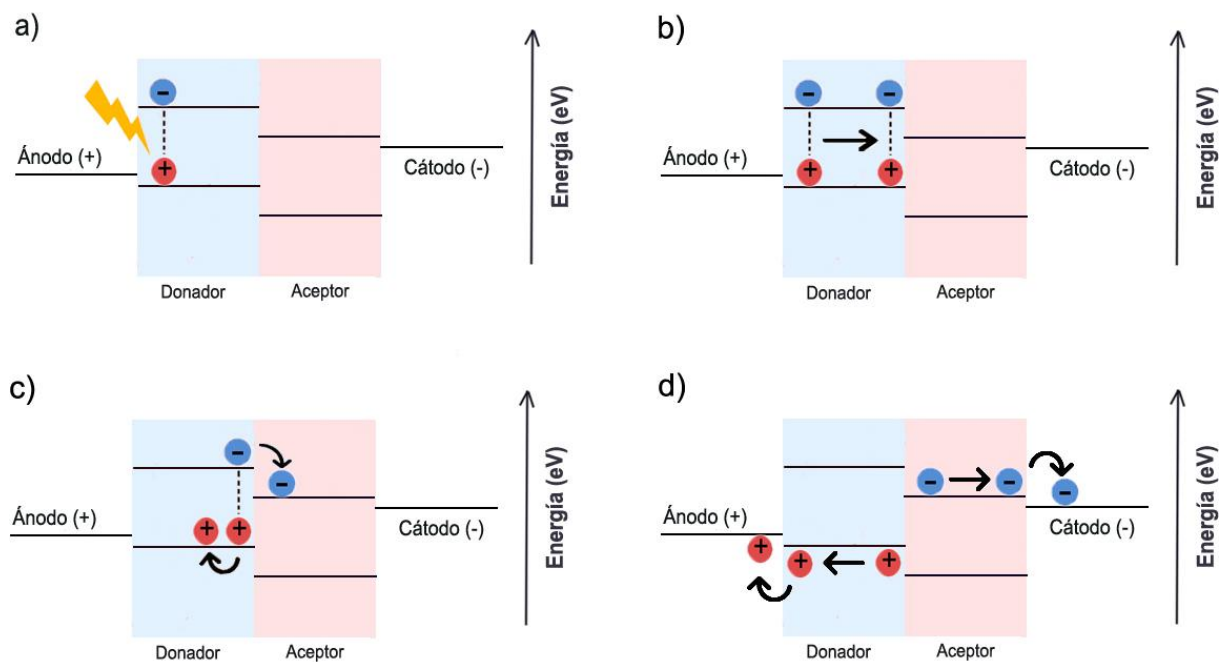


Cuando se establece un circuito cerrado entre ambos electrodos se produce una corriente eléctrica y se puede entonces realizar trabajo eléctrico. De esta forma la energía química de los excitones es finalmente transformada en energía eléctrica, figura 6 (d). Después que los electrones atraviesen el circuito, se recombinarán con huecos en una interfaz metálica, figura 6 (e) [3, p. 203].

Materiales con una función de trabajo baja y alta se prefieren para el cátodo y el ánodo respectivamente, la función de trabajo es la energía luminosa necesaria para el desprendimiento de un electrón en un metal [1]. Los electrodos son elegidos para que su función de trabajo coincidan con los orbitales moleculares: del ánodo con el HOMO del donador y del cátodo con el LUMO del aceptor. Cuando ocurre esta coincidencia, los contactos se llaman contactos óhmicos y la diferencia entre estos niveles HOMO y LUMO se correlaciona positivamente con el voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  de la celda. Por otro lado, si las funciones de trabajo de ánodo y cátodo no están cerca del HOMO del donante y el LUMO del aceptor, no se puede formar un contacto óhmico. Para mejorar la coincidencia de la función de trabajo en los electrodos, éstos se cambian por otros materiales para lograr la coincidencia o se insertan capas intermedias entre los electrodos y la capa activa para una mejor alineación entre las funciones de trabajo y los niveles HOMO y LUMO correspondiente, y con ello lograr una recolección de carga más eficiente [5, p.7].



De esta forma el diagrama energético del funcionamiento en la celda OPV básica, es como se muestra en la figura 9.



**Figura 9. Diagrama que muestra los niveles de energía electrónicos y la transferencia de carga. (a) Generación excitónica, (b) difusión del excitón, (c) disociación del excitón, (d) Recolección de portadores de carga en los electrodos (cargas transportadas en el campo eléctrico creado por los electrodos) [18, p. 31].**

Cualquier operación de un dispositivo semiconductor depende de la concentración de portadores que transportan carga en su interior y que constituyen corriente eléctrica. Para determinar y comprender el funcionamiento del dispositivo, es importante conocer la concentración precisa de estos portadores de carga.

Además de eso, se requiere que el fenómeno de conducción sea tridimensional, es decir, que la probabilidad de que un electrón difunda a una cadena vecina aumente con respecto al desplazamiento a través de la cadena principal. Esta probabilidad es mayor en materiales ordenados y cristalinos. De esta forma, la conductividad y las propiedades mecánicas de un polímero mejorarán en correlación directa al incremento en el grado de alineamiento de las cadenas del mismo.

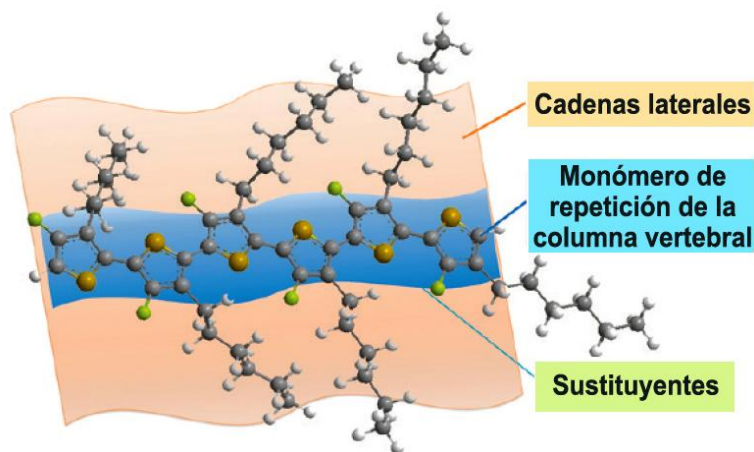
La importancia de un polímero conductor radica en que combina las propiedades eléctricas, electrónicas y ópticas típicas de los metales y/o semiconductores inorgánicos con las propiedades mecánicas y la facilidad de procesamiento de un polímero convencional [1]. La captación de luz de semiconductores orgánicos puede ajustarse para que coincida con el espectro de irradiación solar mediante diseño químico y síntesis [5, p.140].

### 4.3 Estructura química

La estructura molecular de los polímeros conjugados para las OPV consta de 3 componentes principales: la columna vertebral conjugada, las cadenas laterales y los sustituyentes (figura 10). La columna vertebral conjugada es el componente más importante porque establece la mayoría de las propiedades físicas relacionadas con los polímeros de las OPV, tales como niveles de energía, banda prohibida (gap) e interacciones inter e intramoleculares.

Las cadenas laterales desempeñan un papel crucial en el peso molecular, la solubilidad y la procesabilidad de los polímeros conjugados, además de que pueden ajustar interacciones intermoleculares y permitir la mezcla o acoplamiento con otros materiales constituyentes de las celdas OPV, e influir en la absorción de la luz y el transporte de carga. Así mismo, hay evidencia creciente que la forma y la longitud de las cadenas laterales tienen notable impacto en las propiedades fotovoltaicas de los polímeros conjugados.

Por último, los sustituyentes se utilizan generalmente como elementos para ajustar las propiedades físicas de los polímeros conjugados, particularmente las propiedades electrónicas (niveles de energía, banda prohibida o gap, movilidad, etc.). Dado que las propiedades fotovoltaicas de los polímeros conjugados son muy sensibles a sus propiedades electrónicas, a veces los sustituyentes pueden tener una influencia importante en el rendimiento fotovoltaico de los polímeros relacionados.



*Figura 10. Esquema que ilustra los componentes de un polímero conjugado típico para celdas OPV [6, p.609].*

Todas las columnas vertebrales conjugadas informadas para OPV pueden clasificarse en unas pocas categorías según la constitución de la unidad de repetición, a saber:

- (a) homopolímero, (b) polímero donante aceptor, (c) polímero quinoide, (d) polímero puente

Homopolímeros. La unidad de repetición del homopolímero generalmente consiste en una unidad aromática única o compuestos aromáticos fusionados, las propiedades físicas de estos polímeros están determinadas en gran medida por las interacciones intrínsecas de los compuestos aromáticos simples o fusionados con una contribución apreciable del impedimento estérico (propiedad de la estructura espacial de una molécula que impide o retarda la reacción con otra molécula) entre estas unidades repetitivas. Por lo tanto la mayoría de los homopolímeros tienen grandes brechas de banda (>1.9 eV), lo que limita la absorción de luz en estos materiales y el impedimento estérico mencionado obliga a las unidades monoméricas adyacentes a abandonar la coplanaridad deseada de las unidades,

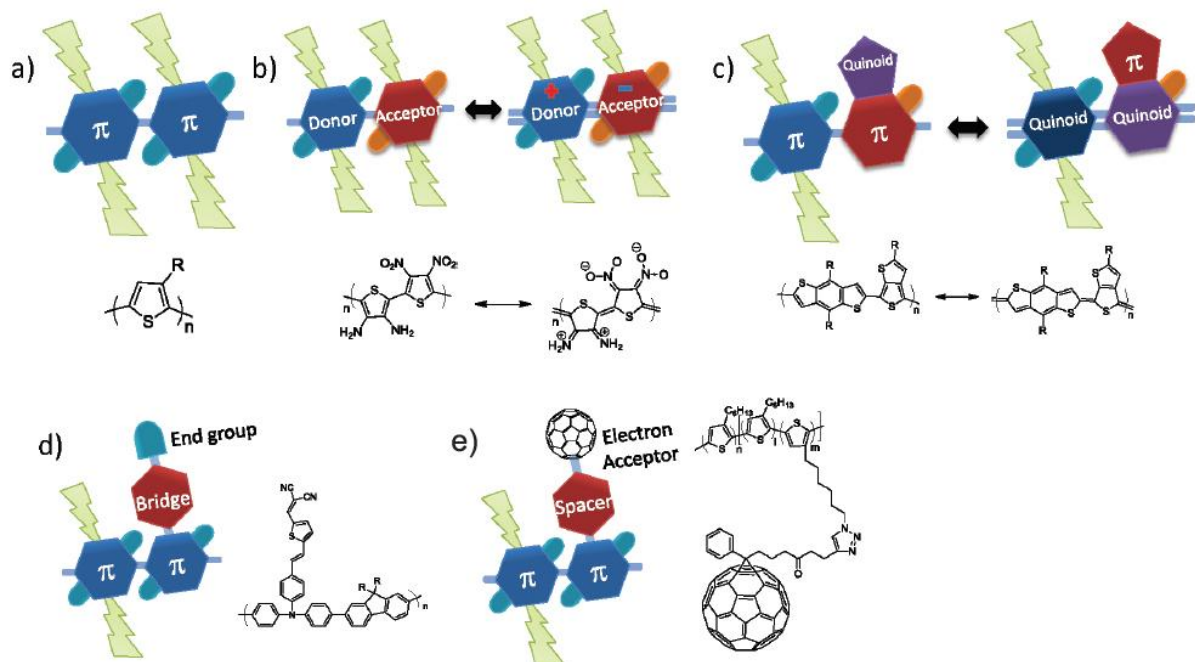
lo que afecta negativamente a la cristalinidad del polímero, disminuyendo sus propiedades fotovoltaicas.

Polímero donante – aceptor. La unidad monomérica de los polímeros donante aceptor (D – A) se compone de una parte donante rica en electrones y una parte aceptor electro deficiente, la transferencia de carga entre las partes donante y aceptor provoca una menor brecha de banda, tal estructura posee enlaces conjugados y por ello la cadena polimérica adopta, también, una configuración más plana lo que favorece la deslocalización de los electrones  $\pi$  a lo largo de la cadena. Una característica única de los polímeros D – A es que los niveles de energía HOMO Y LUMO, están localizados en gran medida en la mitad donante y la mitad aceptor respectivamente, lo que permite ajustar individualmente las brechas de banda y los niveles de energía del polímero conjugado. La mayoría de los polímeros conjugados para OPV reportados hasta ahora se basan en este concepto D – A, mostrando una eficiencia superior al 7% en celdas BHJ.

Polímero quinoide. Los polímeros quinoideos emplean un enfoque diferente para reducir efectivamente el espacio entre bandas. Normalmente, dos unidades aromáticas se fusionan en una geometría particular para aprovechar la mayor energía de resonancia de la primera unidad aromática (por ejemplo, benceno, 1,56 eV) sobre la segunda unidad (por ejemplo, tiofeno, 1,26 eV), de modo que la segunda la unidad aromática (p. ej., tiofeno) tiende a desaromatizarse para adoptar una estructura quinoide. Dado que la forma de resonancia de los quinoideos es más baja en energía que la forma aromática, la estabilización de la forma de los quinoideos reducirá efectivamente la brecha de banda de los polímeros conjugados relacionados.

Polímero puente. En lugar de insertar fracciones de aceptores electro deficientes en el esqueleto conjugado para reducir el intervalo de banda, el polímero puente los une como grupos colgantes al esqueleto, con el objetivo de optimizar la absorción, conservar y/o promover el transporte de carga isotrópica sin ninguna interrupción por parte de esta parte aceptor. Existen algunos ejemplos de estos polímeros puente aunque con éxito limitado. Un desafío para este tipo de polímeros es la comprensión y el control de la morfología de la capa activa.

Polímero de doble cable. En este diseño se une covalentemente a los aceptores de electrones (cable aceptor), a los donantes de electrones como por ejemplo los esqueletos conjugados (cable donador). Las ventajas de este diseño incluyen un área interfacial donador aceptor más grande que arquitecturas tan utilizadas como BHJ (heterounión de volumen), otras ventajas son la ausencia de separación de fase grande, una morfología relativamente estable y variación de las estructuras químicas donante y aceptor además de variación de la longitud del espaciador entre estos, permitiendo con ello ajustar la interacción electrónica entre los componentes de este enfoque de doble cable. Las celdas OPV que utilizan este diseño se encuentran todavía en plena investigación y desarrollo y por el momento muestran un bajo desempeño, probablemente debido a la rápida recombinación de cargas opuestas, el inefectivo transporte de cargas opuestas, y bajo contenido de estructuras molecularesceptoras [6].



**Figura 11. Estructura representativa de polímeros conjugados para OPV: a) homopolímero, b) polímero donante aceptor, c) polímero quinoid, d) polímero puente, e) Polímero de doble cable [6, p.610].**

#### 4.4 Polímeros sensibilizados con colorantes polares

Estos polímeros (con alta densidad de cromóforos) en cadenas laterales, son uno de los sistemas más prometedores en el desarrollo de nuevos materiales para estas aplicaciones. Las celdas solares sensibilizadas con colorantes "Dye Sensitized Solar Cell" (DSSC) son una clase de celdas solares que se basan en un sensibilizador o colorante anclado a un material semiconductor, que tiene propiedades fotoquímicas que proporcionan la separación de cargas mediante la absorción de la energía solar.

Estos colorantes tienen un grupo donador de electrones en un extremo y un grupo aceptor en el otro (denominado push – pull), unidos mediante un sistema  $\pi$  conjugado. La transferencia de carga interna se realiza entre las partes "donante" y "aceptora" y conducen al bajo gap observado.

Estos compuestos brindan la posibilidad de combinar la naturaleza molecular con la versatilidad de la química sintética para optimizar y maximizar la respuesta fotoeléctrica, así como otras propiedades como la fácil fabricación, procesabilidad y deposición en fibras o como películas delgadas sobre diversos sustratos. Por lo que se pueden diseñar para una aplicación específica si se elige adecuadamente la estructura molecular, conformación, orden y morfología.

Las tecnologías emergentes basadas en celdas fotovoltaicas orgánicas y sensibilizadas por colorante son muy prometedoras, aunque sus eficiencias deben mejorarse para poder ser rentables y competitivas en el mercado.

#### 4.5 Colorantes orgánicos

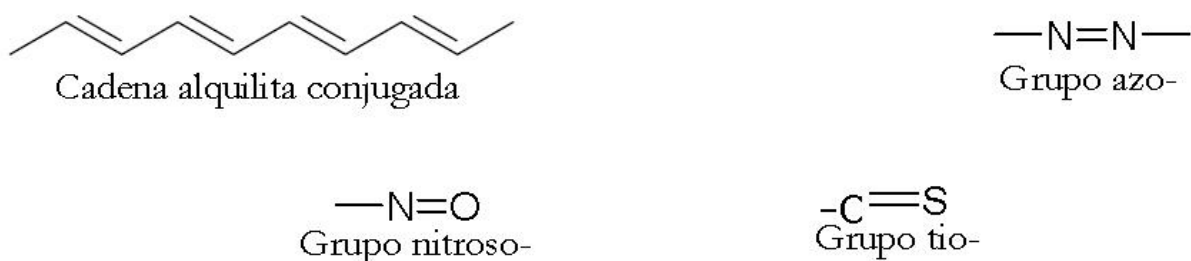
Los colorantes son sustancias orgánicas solubles en medios ácidos, neutros o básicos, contienen regiones de distribución electrónica de carga deslocalizada (sistema  $\pi$  conjugado), permitiendo una gran movilidad de la densidad electrónica a lo largo de la molécula, absorbiendo energía lumínica a

una determinada longitud de onda dentro del espectro visible, determinado por sus grupos cromóforos.

Un cromóforo es el componente de la molécula que absorbe ciertas longitudes de onda de luz visible y transmite o refleja otras, el color que presenta un compuesto corresponde a las longitudes de onda complementarias a las que absorbe. Cada cromóforo absorbe selectivamente una banda de determinada longitud de onda que lo caracteriza, es su espectro de absorción.

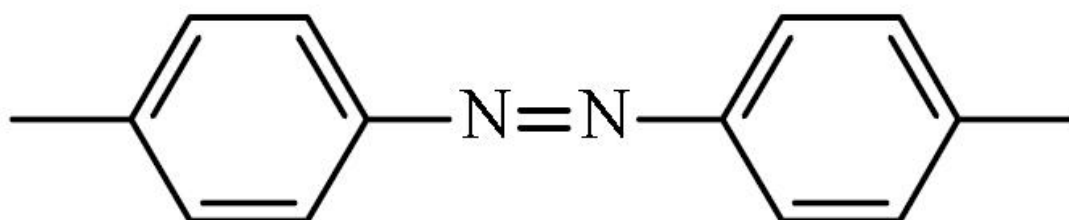
La conjugación molecular provoca la disminución de la brecha energética entre los niveles HOMO Y LUMO, esta diferencia energética corresponde a la energía dentro del rango del espectro visible. Por lo que la luz visible que incide en el cromóforo, al ser absorbida, puede también excitar un electrón a partir de su estado basal.

Algunos ejemplos de los cromóforos más comunes se presentan en la siguiente figura:



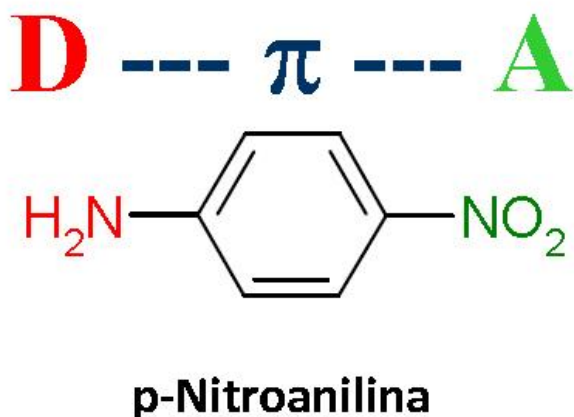
**Figura 12. Estructura química de algunos grupos cromóforos [7, p.27].**

Además, la incorporación de anillos insaturados como los anillos de benceno, naftaleno o antraceno refuerzan la absorción de la radiación luminosa, como se aprecia en el ejemplo de la siguiente figura:



**Figura 13. Estructura química del azo-benceno, compuesto del grupo azo y dos anillos bencénicos [7, p.27].**

En general es necesario que las moléculas contengan grupos auxóchromos, que son los responsables de la fijación al material a teñir y son capaces de fijar la molécula del colorante así como reforzar la función de los cromóforos mismos, algunos ejemplos de grupos auxóchromos son:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$ , entre otros, donde algunos de estos grupos son además donadores de electrones, como el  $-\text{NH}_2$  y otros aceptores de electrones, como el  $-\text{NO}_2$  o el  $-\text{Br}$ .

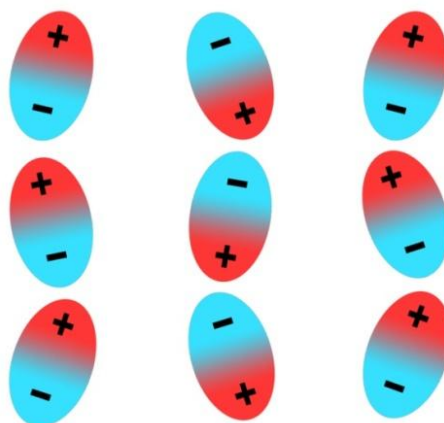


*Figura 14. Ejemplo de la estructura de la molécula p-nitroanilina, que cuenta con  $-\text{H}_2\text{N}$  como grupo donador y  $-\text{NO}_2$  como grupo aceptor, unidos por un sistema  $\pi$  conjugado (anillo de benceno) [7, p.25].*

Incorporar grupos donadores (D) y aceptores (A) de electrones a cada extremo (figura 14), genera también un dipolo permanente, que incrementa la densidad de carga entre los cromóforos, y decremента la energía de los estados excitados.

De esta forma los mecanismos de relajación (recombinación) se producen en una menor frecuencia de emisión, y se observa un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda en la absorción y emisión (desplazamiento batocrómico). También, la estructura D – A genera una orientación cristalina que favorece el transporte de carga, esto es, los electrones mostrarán una preferencia a moverse del grupo donador al aceptor y estarán renuentes a ir en sentido contrario (figura 15).

*Figura 15. La estructura donador – aceptor genera un dipolo que favorece una orientación ordenada.*



Algunos de los grupos donadores y aceptores de electrones más usados en los colorantes se muestran en la siguiente figura:

Grupos donadores		Grupos aceptores	
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	Amina terciaria	-NO <sub>2</sub>	Nitrato
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Amina secundaria	-C≡N	Cianuro
-NH <sub>2</sub>	Amina primaria	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Sulfito de alquilo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	Alcóxido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Carboxilato
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Hidróxido	-N=O	Nitrito

**Figura 16. Grupos aceptores y donadores más comunes [7, p.24]**

Los colorantes al aumentar el grado de su conjugación o extendiendo el tamaño de los cromóforos o bien agregando grupos auxóchromos, donadores o aceptores de electrones pueden disminuir la frecuencia y desplazar su absorción del ultravioleta al visible [7, p.23], ya que una de las preocupaciones en materiales orgánicos es el ancho de la banda prohibida y el pequeño rango de absorción en la región de onda larga. Se sabe por ejemplo, que con una diferencia entre los niveles LUMO y HOMO de 1.1 eV, el 77% de la luz es absorbida, sin embargo la mayoría de los materiales probados tienen una brecha mayor y absorben a longitudes menores de 700 nm, por lo que una porción grande del espectro mayor a 700 nm podría ser utilizada [5, p.4].

#### 4.6 Peso, forma y estructura molecular

Los polímeros de cadena larga tienen pesos moleculares muy altos, durante la polimerización, cuando se sintetizan estas macromoléculas a partir de moléculas más pequeñas, no todas las cadenas de polímero crecen la misma longitud, sino que resultan en una distribución de longitudes de cadena o pesos moleculares, generalmente se especifica un peso molecular medio, el cual se determina midiendo varias propiedades físicas, como la viscosidad y la presión osmótica. La magnitud del peso molecular afecta varias características del polímero, como la temperatura de fusión que aumenta con el incremento de la longitud de la cadena, debido a que aumenta el grado de enlace entre las moléculas, dichos enlaces son generalmente del tipo van der Waals y/o de hidrógeno.

Las cadenas poliméricas no necesariamente son rectas ya que las cadenas con enlaces sencillos pueden rotar o curvarse en tres dimensiones ocasionando cadenas con multitud de pliegues, dobleces y torceduras, este comportamiento hace que las cadenas vecinas se entremezclen y se enreden extensamente, características mecánicas y térmicas importantes de los polímeros se deben a esta maraña molecular, como por ejemplo la elasticidad. La flexibilidad rotacional depende de la estructura y de la química de la unidad monomérica, por ejemplo, la rotación está dificultada en una región de un segmento de cadena con enlace doble (C=C). La sustitución de átomos por grupos atómicos también restringe el movimiento rotacional de las cadenas.

Las técnicas modernas de síntesis de polímeros permiten un gran control sobre varias posibilidades estructurales que pueden ser lineales, ramificadas, entrecruzadas y reticuladas y también varias configuraciones isoméricas. En un polímero lineal, las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas, son flexibles y pueden unirse entre sí por fuerzas de van der Waals, (al contrario de materiales inorgánicos rígidos por su estructura covalente).

En los polímeros ramificados la cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias, las ramas que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por lo tanto, también disminuye la densidad del polímero.

En polímeros entrecruzados, las cadenas laterales lineales se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura.

Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales (que tienen tres enlaces covalentes activos, a diferencia de las cadenas lineales que son bifuncionales), se denominan polímeros reticulados, un polímero entrecruzado prácticamente se puede clasificar como reticulado. Estos materiales tienen propiedades mecánicas y térmicas específicas.

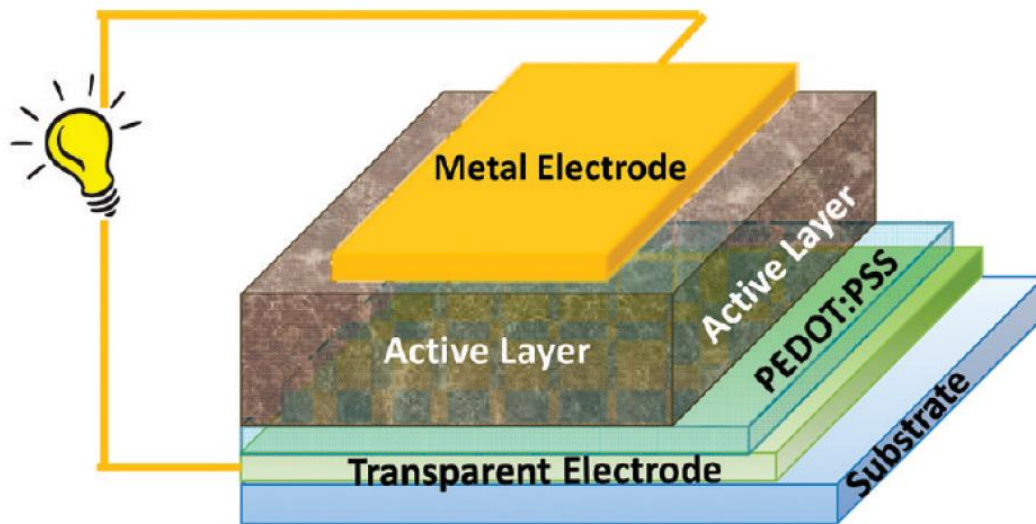
Según la estructura del polímero puede pertenecer a uno varios de estos grupos, por ejemplo, un polímero predominantemente lineal puede tener algún número limitado de ramas y de entrecruzamiento o de reticulación bidimensional.



## 4.7 Cristalinidad en los polímeros

El estado cristalino puede existir en los materiales poliméricos, mientras que la cristalinidad en los metales y en las cerámicas implica disposición de átomos e iones, en los polímeros implica la ordenación de moléculas y, por lo tanto, la complejidad es mayor. La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas (semicristalinas) con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo. En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas. La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas. La capacidad de un polímero para cristalizar está influida por la química molecular y por la configuración de la cadena. La cristalización no está favorecida en los polímeros constituidos por unidades monoméricas químicamente complejas. La cristalización es muy fácil en polímeros lineales, las ramas interfieren la cristalización, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos. Los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios grados de cristalinidad. Así como las diferentes formas de isomería y el tamaño de grupos sustituyentes influyen en la cristalinidad. El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y al ablandamiento térmico **[8, p.467]**.

## 4.8 Arquitectura de las celdas OPV



**Figura 17. Arquitectura típica de una celda OPV [6, p.607].**

La estructura típica de las celdas OPV consiste esencialmente en la unión de 2 tipos de materiales, uno donador y otro aceptor de electrones (heterounión) en cuya interface se produce un transporte de cargas, donde el polímero rico en electrones los transfiere al otro componente.

Las combinaciones de estos materiales dan origen principalmente a dos tipos de arquitecturas las cuales son conocidas como *heterounión de bicapas* (figura 18a) y *heterounión de volumen* (BHJ, figura 18b). En la primera los materiales son depositados en forma de capas secuenciales, una encima de la otra entre los electrodos, mediante deposición al vacío, recubrimiento por centrifugación (spin coating), o deposición de una capa sobre la otra mediante un proceso como la laminación o la transferencia de estampado. Esta arquitectura ofrece la capacidad de ajustar las propiedades del donador y el aceptor para maximizar la separación de carga (siempre que el desfase entre los niveles HOMO y LUMO de ambos materiales sea suficiente para dividir excitones [18, p. 19]) y permitir la absorción en ambas capas mediante una adaptación adecuada al espectro solar, también permite un buen transporte de carga desde la interfaz a los contactos, y ha demostrado su utilidad para probar y estudiar el comportamiento fundamental de celdas OPV. Su principal inconveniente es que la eficiencia de separación de carga está limitada por el área interfacial pequeña, consecuencia de la limitada longitud de difusión excitónica, que requiere la formación de excitones cerca de la interfaz donante aceptor, lo cual limita el espesor de la capa activa y evita el uso de películas gruesas para una mayor absorción fotónica, en general, las estructuras de bicapa de mayor rendimiento se basan en moléculas pequeñas, posiblemente debido a que el mayor orden cristalino en estos materiales ofrece una mejor difusión de los excitones [1, p.42].

En la segunda, una mezcla (de volumen) de donador y aceptor (D/A) es depositada entre los electrodos favoreciendo en gran medida el área de contacto interfacial entre estos dos materiales, y con ello la formación de excitones y fotogeneración de carga, aumentando el rango espectral de la foto-respuesta si los espectros de absorción de los componentes D/A se complementan entre sí. Debido a la corta longitud de difusión de los excitones (cerca de 10 nm) y a que el espesor de la capa activa debe ser al menos 100 nm para absorber una cantidad suficiente de la luz, esta mezcla

favorece que un gran porcentaje de excitones pueda llegar a la interface donde se puedan disociar, dirigiéndose electrones y huecos a sus respectivos electrodos, también permite el uso de películas más gruesas para un mayor aprovechamiento de la luz incidente. Sin embargo, esta mezcla tiende a disminuir el orden en el empaquetamiento molecular, existiendo mayor discontinuidad y el material aislado puede causar recombinación [1], [3, p.202].

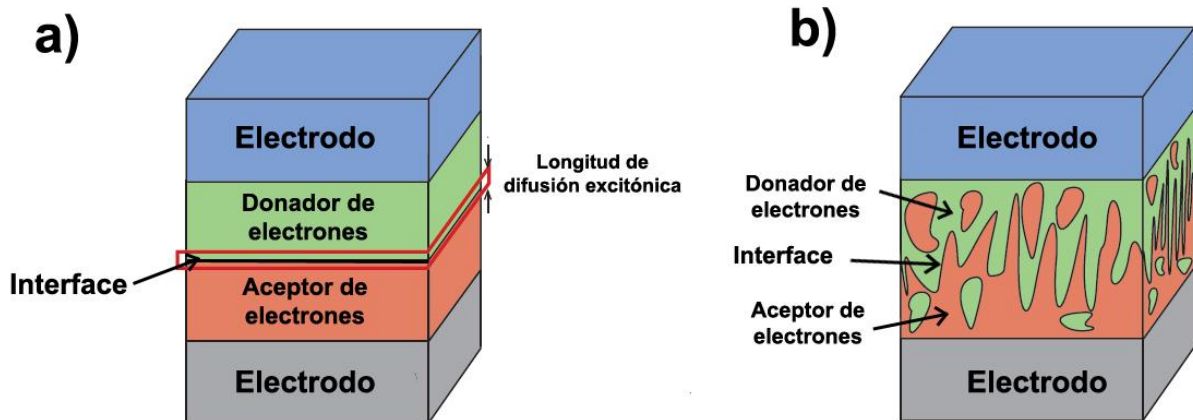


Figura 18. a) Arquitectura de bicapa, b) arquitectura de heterounión de volumen [3, p.202].

Por lo general, los huecos se suelen recoger en un conductor de óxido transparente, por ejemplo óxido de estaño e indio (ITO, indium tin oxide) y los electrones se recogen en un electrodo metálico.

Existe un gran número de factores que afectan la función de las celdas solares, entre estos factores se encuentran la morfología, nuevas arquitecturas de los polímeros, celdas híbridas combinadas con nanopartículas o películas metálicas y capas delgadas con distintas funcionalidades [1].

En la arquitectura de heterounión de bicapas, la estructura convencional consiste en un ánodo, una capa colectora de huecos, una capa activa compuesta por un donante y un aceptor electrónicos, una capa de recolección de electrones y un cátodo. Las capas de recolección de huecos y la de recolección de electrones se utilizan para modificar la función de trabajo de los electrodos y así formar un contacto óhmico, la siguiente figura ilustra esta arquitectura:

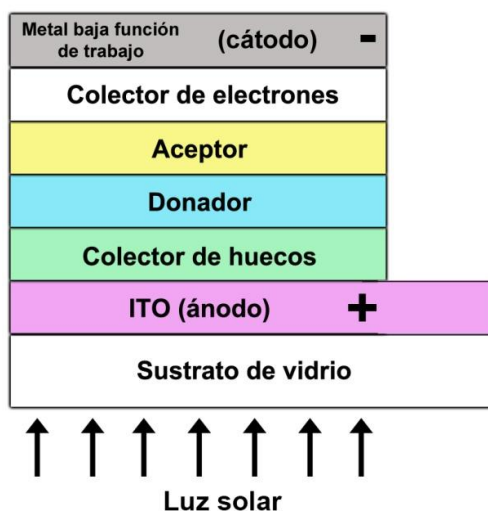


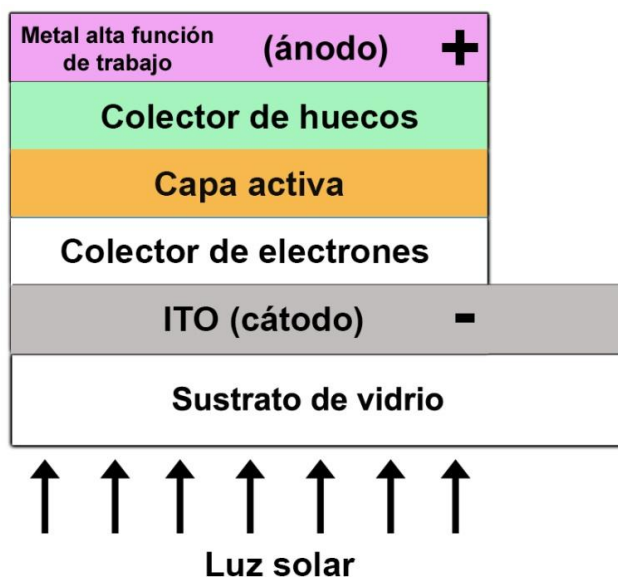
Figura 19. Arquitectura convencional de una celda OPV [5, p.44].

El fullereno y sus derivados son ampliamente utilizados como materiales aceptores de electrones en las OPV, la solubilidad del fullereno no sustituido es bastante pobre, lo que limita su aplicación en el proceso de fabricación del dispositivo, por lo tanto, diferentes sustituyentes han sido introducidos al fullereno de tal forma que el fullereno PCMB ([6,6] -fenil-C61-butil ácido metílico éster), es uno de los derivados del fullereno más exitosos para esta aplicación, exhibiendo propiedades fotovoltaicas muy buenas como material aceptor electrónico, logrando con este material eficiencias de hasta 8% [5 p.20]. Los óxidos de metales de transición son otro tipo de materiales usados como transportadores de electrones, debido a su resistencia estructural ante el oxígeno y la humedad, su buena procesabilidad en disolución, su alta transparencia óptica y su excelente capacidad para extraer/transportar portadores de carga. Algunos óxidos metálicos semiconductores más utilizados son compuestos binarios como: ZnO, TiO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ternarios como ZnO dopado con Al, Zn<sub>1-x</sub>, Mg<sub>x</sub>O, etc. [9, p.17].

La estructura de dispositivo convencional tiene algunos problemas inherentes a su estabilidad. La ITO conductora transparente utilizada como contacto de recolección de huecos (ánodo) puede ser deteriorada a lo largo del tiempo por una capa de transporte de huecos ácida.

La deposición térmica del cátodo de baja función de trabajo generalmente requiere un alto vacío, lo que lleva a un aumento en los costos de fabricación. Además, para evitar la exposición del cátodo de baja función de trabajo al aire deben aplicarse tecnologías de encapsulación que complican aún más el proceso de fabricación.

Por lo tanto, se desean arquitecturas de dispositivos en donde la posible capa ácida no esté en contacto con el ITO y poder usar electrodos metálicos de alta función de trabajo estables al aire no depositados al vacío en la interfaz superior. Sobre la base de estas consideraciones, se propuso la arquitectura del dispositivo de celda solar invertida, en la cual la capa de ITO es el cátodo y el metal con una alta función de trabajo es el ánodo. La estructura del dispositivo invertido se muestra en la figura siguiente:



*Figura 20. Arquitectura invertida básica de celdas OPV [5, p.44].*

Esta arquitectura ha atraído recientemente una atención considerable debido a la estabilidad del dispositivo y las ventajas de procesamiento en comparación con la arquitectura convencional. En un dispositivo invertido, la polaridad de la recolección de carga es lo opuesto a la arquitectura convencional, permitiendo el uso de una función de trabajo superior y materiales estables al aire (Au, Ag y Cu) como ánodo superior que está expuesto al aire.

El uso de metales de función de trabajo más altos ofrece una mejor estabilidad del dispositivo al ambiente y la posibilidad de utilizar técnicas procesadas en solución de bajo costo, como el recubrimiento por pulverización o la serigrafía para depositar el ánodo superior.

En principio, la capa de ITO es capaz de recolectar electrones o huecos, ya que su función de trabajo (4.5 – 4.7 eV) se encuentra entre los HOMO y LUMO típicos de materiales para OPV comunes [9, p.14].

Por lo tanto la polaridad del ITO se puede modificar para recolectar de manera eficiente electrones o huecos mediante el revestimiento de capas funcionales con diferentes funciones de trabajo sobre su superficie.

Para la aplicación en celdas OPV con arquitectura invertida, la capa de transporte de electrones y bloqueo de huecos, también llamada capa ETL (electron transporting layer), con una función de trabajo baja se deposita en la parte superior del ITO para lograr una extracción y recolección de electrones eficiente de la capa activa. Dado que la luz necesita atravesar la capa ETL para alcanzar la capa activa para generar fotocorriente, las capas suelen ser muy delgadas para mantener una alta transmitancia óptica, además de tener buena compatibilidad entre el cátodo y la capa activa para reducir los defectos en la interfase [9, p.16]. Se pueden utilizar fullerenos, polímeros como el PFN, en cuanto a óxidos metálicos, el ZnO es uno de los materiales de este tipo más utilizados para celdas OPV invertidas, su función de trabajo encaja bien con el nivel de energía del ITO y con el nivel LUMO de los derivados del fullereno, además de reducir la fotodegradación inducida por la luz UV en los materiales orgánicos [9, p.17].

El contacto directo, del metal con una función de trabajo superior, del ánodo con la capa activa puede conducir a la disminución del rendimiento de la celda solar, por lo tanto, generalmente se deposita una capa de transporte de huecos HTL (hole transporting layer)/ bloqueo de electrones EBL (electron blocking layer) entre las capas activa y el ánodo para mejorar la selectividad de carga y la recolección de huecos [5, p.64]. Se han desarrollado gran número de materiales orgánicos, inorgánicos e híbridos para este fin, los más destacados son: PEDOT:PSS, la polianilina (PANI), polianilina-poli (estireno sulfonato) (PANI-PSS), óxidos de metales de transición ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_x$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}_x$ , etc.), óxido de grafeno (GO) y otros híbridos. Se han descrito OPV invertidas de alta eficiencia con el uso de estas capas [9, p.19]. La selección de estas capas intermedias tiene un efecto significativo en el rendimiento de las OPV [25].

El enfoque de la investigación actual para las arquitecturas de dispositivos invertidos es comprender cómo mejorar la eficiencia y la estabilidad del dispositivo a través del diseño y procesamiento de las diferentes capas interfaciales en la estructura del dispositivo. El funcionamiento de los dispositivos mejora notablemente cuando se utilizan semiconductores orgánicos con niveles de energía y banda prohibida adecuados, buenas movilidades de portadores de carga y propiedades adecuadas de las capas que conforman el dispositivo. Es necesario tener en cuenta la proporción entre los materiales

donor y aceptor, el grosor de la capa activa, el tiempo y la temperatura de los posibles tratamientos térmicos, la selección del disolvente y el uso de aditivos [9, p. 21]. En cuanto a la arquitectura, la fabricación de celdas OPV en tándem (formadas por subceldas cuyas capas activas absorben luz en partes complementarias del espectro solar), ha demostrado una mejora notable en la eficiencia obtenida [20, p. 10].

#### 4.9 Depósito por giro

Una de las ventajas que tienen los compuestos orgánicos es la versatilidad de fabricación que presentan.

Lo anterior posibilita, la fabricación de películas de estado sólido de una manera relativamente fácil económica y rápida con grosores comparables al de un cabello humano (películas gruesas), o bien, cerca de mil veces más delgadas (películas delgadas). Las películas se pueden depositar a temperatura ambiente sobre una gran variedad de sustratos, lo cual es fundamental para la fabricación de los dispositivos fotónicos y optoelectrónicos plásticos como los OLEDs y las celdas OPVs.

El recubrimiento por centrifugación (spin coating) de películas delgadas ha demostrado ser uno de los métodos más eficientes para la elaboración de películas delgadas y uniformes sobre sustratos planos, de vidrio o cuarzo. Para su fabricación se coloca en el sustrato el polímero en disolución y se hace girar el sustrato sobre un disco a alta velocidad para separar el líquido por fuerza centrífuga. Es necesario trabajar el depósito y la formación de la película a una temperatura a la que el disolvente se evapore por completo, ya que es deseable que se evapore por completo el disolvente simultáneamente a la formación de la película [1, p.40].

Algunos autores dividen en 4 etapas el proceso de spin coating (figura 21): a) depósito, b) centrifugado (spin-up), c) extendimiento (spin off), d) evaporación.

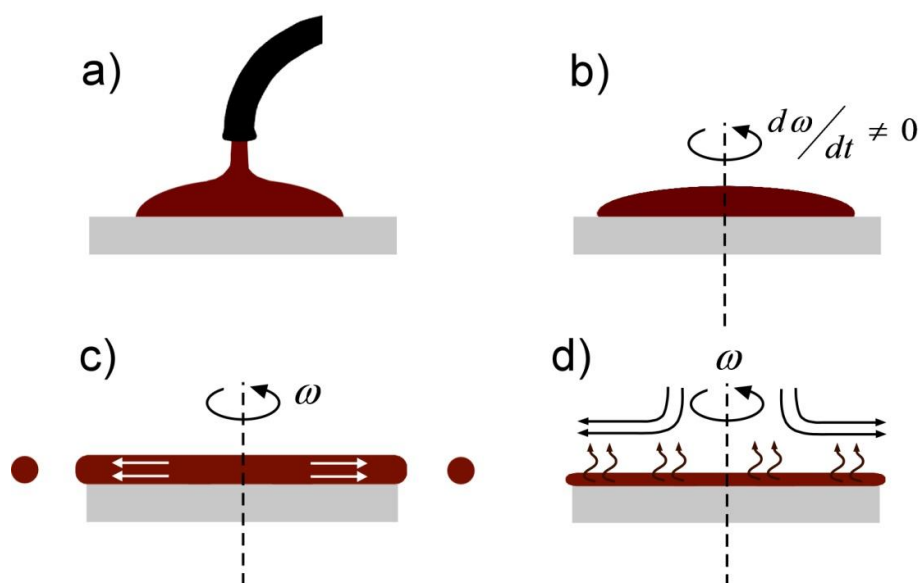


Figura 21. Etapas del proceso spin coating [7, p.50].

Durante la etapa de depósito se vierte en la superficie un exceso de líquido. En la etapa de centrifugado (spin-up) el líquido fluye radialmente hacia el exterior por la fuerza centrífuga. Durante

la etapa de extendimiento (spin-off) el exceso de líquido fluye hacia el perímetro dejando pequeñas gotas, disminuyendo dicha fluidez mientras la película se adelgaza. Cuanto más delgada sea la película mayor resistencia opone el líquido a fluir. En la última etapa, la evaporación del disolvente aumenta la viscosidad y la concentración de los componentes no volátiles, siendo este el principal mecanismo de adelgazamiento de la película. La película líquida tiende a volverse uniforme en grosor durante el extendimiento, y una vez uniforme permanece así incluso después de la evaporación.

Para la mayoría de los materiales el espesor de las películas obtenidas será inversamente proporcional a la velocidad y tiempo de giro. Al girar, la película pierde cierto volumen de disolución; ésta pérdida de volumen es inversamente proporcional a la uniformidad y directamente proporcional al espesor de la película.

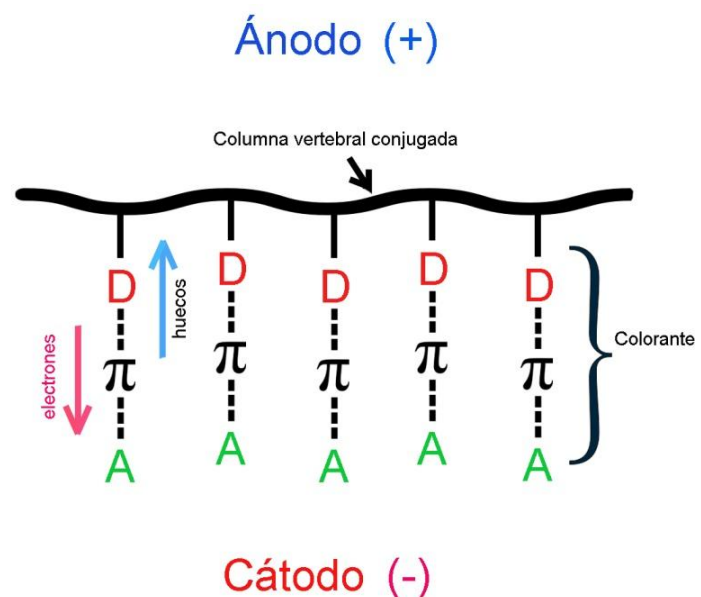
Esta solución se hace girar a altas velocidades, por ejemplo 2 000 rpm, evaporándose rápidamente el disolvente y obteniéndose una película homogénea de gran transparencia y calidad óptica [7, p.49].

#### 4.10 Descarga corona (poling)

Como se mencionó anteriormente, es conveniente que las películas poliméricas preparadas sean semicristalinas, lo cual mejora ciertas propiedades físicas como lo son el transporte de carga, la resistencia a la disolución y al ablandamiento térmico.

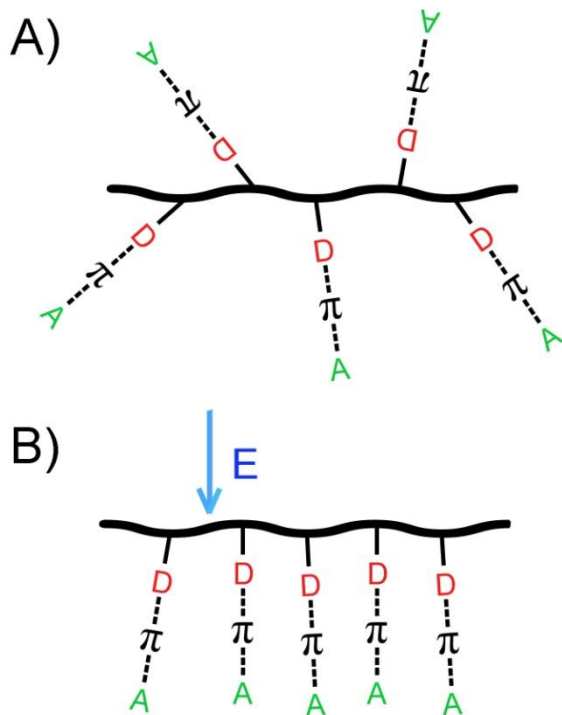
En películas de polímeros sensibilizados con colorantes polares, creadas mediante depósito por giro, las cadenas laterales de colorantes quedarán orientadas de forma aleatoria y hacia los bordes del sustrato debido a la fuerza centrífuga del proceso, dicha orientación no favorecerá la movilidad de carga por lo que es necesario orientar los colorantes hacia un sentido definido de tal forma que se favorezca la movilidad de carga, es decir, que los electrones en los colorantes se muevan del grupo donador al aceptor en dirección hacia el cátodo y los huecos lo hagan en dirección contraria hacia el ánodo (Figura 22).

**Figura 22.** Los colorantes en cadenas laterales están orientados hacia una sola dirección permitiendo el movimiento de electrones desde el grupo electrodonador (D) hacia el grupo electroceptor (A) en dirección al cátodo, mientras que los huecos se dirigen al ánodo.



La orientación se puede realizar aprovechando la naturaleza del colorante como dipolo, la temperatura de transición vítrea de un polímero amorfo y el empleo de un campo eléctrico, dicho procedimiento es el "poling". En este procedimiento la película polimérica se calienta hasta aproximadamente la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero y al mismo tiempo es

aplicado un campo eléctrico externo ( $E$ ), en ese estado las fuerzas intermoleculares disminuyen y las moléculas dipolares se orientan en el sentido del campo eléctrico aplicado, posteriormente se enfría la película hasta la temperatura ambiente, donde ya no existen movimientos moleculares, mientras que el campo continúa siendo aplicado para “congelar” la orientación de las moléculas del colorante (Fig 23).



**Figura 23.** A) Cadena polimérica antes de orientar. B) Cadena orientada en dirección del campo eléctrico externo ( $E$ ) [7, p.33].

Uno de los métodos más comunes de poling es la descarga corona (corona poling), que involucra un rompimiento dieléctrico del aire, en el cual existen dos electrodos, donde el electrodo positivo va conectado a una punta y el negativo es conectado directamente al sustrato conductor donde se encuentra la película polimérica, la cual se calienta a una temperatura próxima a  $T_g$ .

Entre ambos electrodos hay una distancia (aproximadamente 1cm) ocupada por aire a presión atmosférica, donde se realiza una descarga de varios kilovolts (generalmente de 5 kV) resultando en la ionización del aire que a su vez orienta los dipolos del colorante en dirección del campo eléctrico. En un experimento típico de “corona poling” la orientación mayor se llevará a cabo alrededor de  $T_g$  donde las moléculas dipolares tendrán la movilidad necesaria para ser orientadas en dirección del campo eléctrico. Una vez sucedido lo anterior se realiza un enfriamiento para fijar la nueva configuración orientada, figura 24:



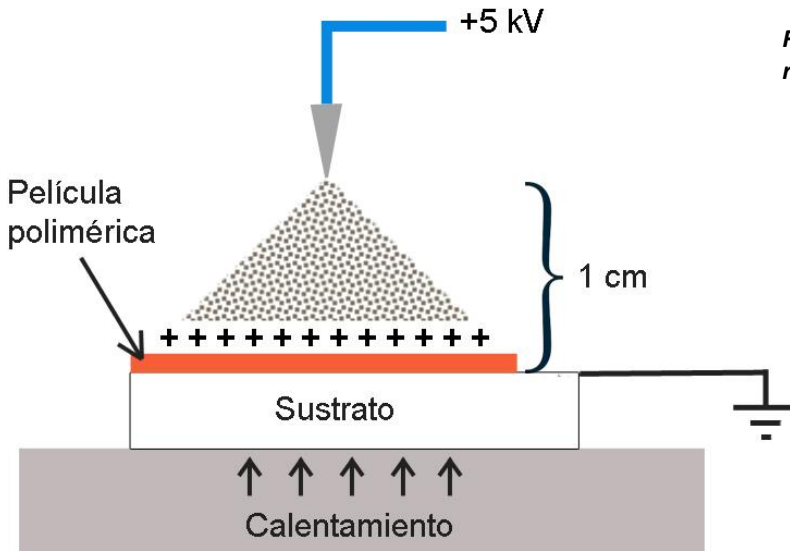


Figura 24. Diagrama general del método de corona poling [7, p.34].

Por medio de la medición de la absorción de la muestra antes y después de realizar el poling se puede calcular el grado de orientación, el cual es denominado como parámetro de orden ( $\phi$ ), haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\phi = 1 - \frac{A_1}{A_0}$$

Donde  $\phi$  es el parámetro de orden

$A_0$  es la absorción antes del poling a  $\lambda_{\max}$

$A_1$  es la absorción después del poling a  $\lambda_{\max}$

Usualmente el máximo de absorción de una película polimérica tiende a presentar un descenso después de ser orientada (cambio hipocrómico) debido a la orientación de los cromóforos, figura 25:

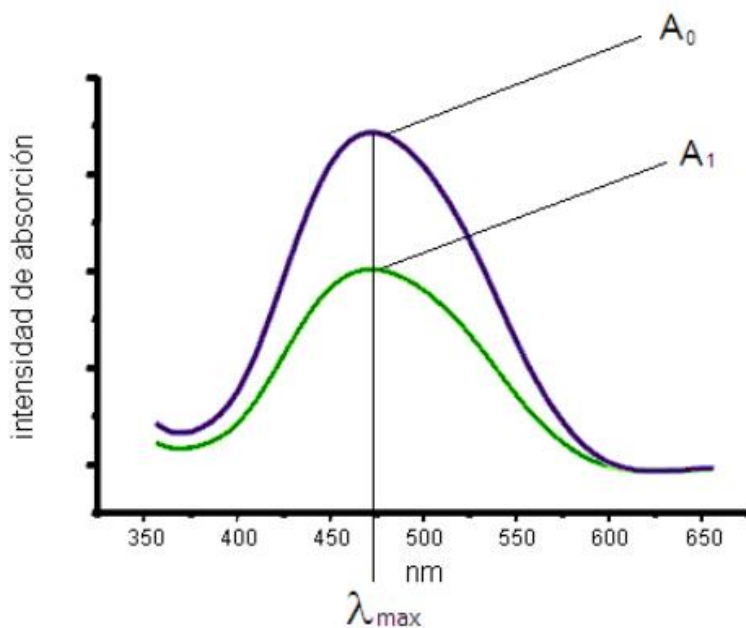


Figura 25. Cambio típico de la curva de absorción en una película que ha sido orientada por corona poling [7, p.35].

El parámetro de orden puede tener un valor de 0 a 1, siendo 0 el estado inicial (sin orientar) y 1 el máximo de orientación. Los parámetros de orden ( $\phi$ ) más comunes para polímeros por esta técnica de orientación es del alrededor de 0.3 [7, p. 32].

#### 4.11 Caracterización eléctrica

Una de las más importantes características eléctricas de un material sólido es la facilidad con que transmite una corriente eléctrica, la ley de Ohm relaciona la corriente,  $I$ , o sea el paso de carga por unidad de tiempo, con el voltaje aplicado,  $V$ , de la manera siguiente:

$$V = IR$$

donde  $R$  es la resistencia del material a través del cual pasa la corriente, el valor de  $R$  depende de la configuración de la muestra y en muchos materiales es independiente de la corriente. La resistividad,  $\rho$ , es independiente de la geometría de la muestra y está relacionada con  $R$  mediante la expresión:

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

donde  $L$  es la distancia entre los dos puntos en que se mide el voltaje y  $A$  es el área de la sección perpendicular a la dirección de la corriente. Las unidades de  $\rho$  son ohmios-metro [ $\Omega \cdot m$ ].

Algunas veces se utiliza la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , para especificar el carácter eléctrico de un material, el cual es el recíproco de la resistividad, o sea:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

e indica la facilidad con que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica. La ley de Ohm, también puede expresarse como:

$$J = \sigma E$$

donde  $J$  es la densidad de corriente, o sea, la corriente por unidad de área y  $E$  es la intensidad del campo eléctrico. Los materiales sólidos muestran un sorprendente intervalo de conductividades eléctricas, de esta forma los materiales se pueden clasificar como: conductores, semiconductores y aisladores. Los metales son buenos conductores, tienen conductividades del orden de  $10^7$  [ $\Omega \cdot m$ ]<sup>-1</sup>, los aislantes tienen bajas conductividades que van de  $10^{-10}$  a  $10^{-20}$  [ $\Omega \cdot m$ ]<sup>-1</sup>. Mientras que los materiales de conductividades intermedias de entre  $10^{-6}$  y  $10^4$  [ $\Omega \cdot m$ ]<sup>-1</sup> se denominan semiconductores.

En todos los conductores y semiconductores, y en muchos materiales aislantes, la magnitud de la conductividad eléctrica es fuertemente dependiente del número de electrones capaces de participar en el proceso de conducción. Sólo los electrones en los niveles con energías mayores que la energía de Fermi (energía correspondiente al estado de más alta energía a 0 °K) pueden ser acelerados en presencia de un campo eléctrico, participando en el proceso de conducción, los cuales previamente fueron excitados desde la banda de valencia u HOMO.

En semiconductores, los huecos tienen energías menores que la energía de Fermi. La conductividad eléctrica es una función directa del número de electrones libres y huecos. Al aumentar la

temperatura se produce un aumento de energía térmica que excita más electrones, produciendo un aumento en la conductividad [8, p.612].

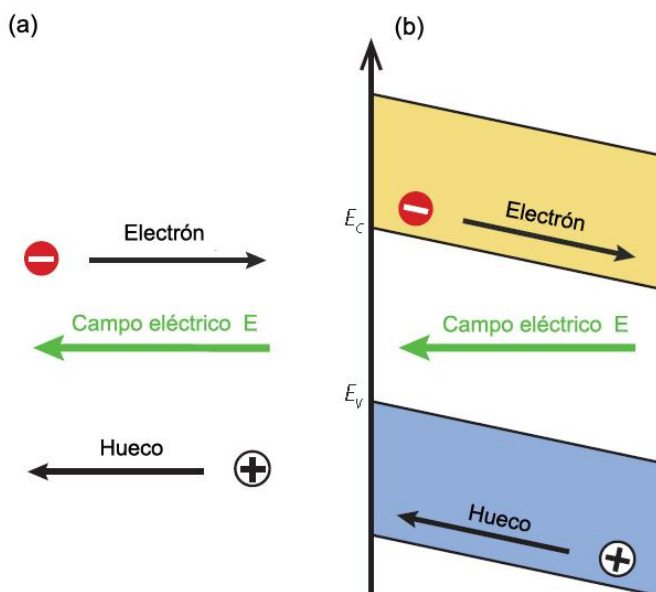
En condiciones de funcionamiento, una corriente eléctrica neta fluye a través del dispositivo semiconductor. La corriente eléctrica se genera en un semiconductor debido al transporte de carga por electrones y huecos, (ya disociados). Los dos mecanismos básicos de transporte en un semiconductor son deriva y difusión.

La deriva es el movimiento de partículas cargadas en respuesta a un campo eléctrico. En un campo eléctrico, la fuerza actúa sobre partículas cargadas en un semiconductor, que acelera los agujeros con carga positiva en la dirección del campo eléctrico y los electrones con carga negativa en la dirección opuesta al campo eléctrico. Debido a las colisiones con los átomos reticulares que vibran térmicamente y átomos de impureza ionizados, la aceleración de los portadores de carga es frecuentemente alterada. El movimiento resultante de electrones y huecos se pueden describir por las velocidades de deriva promedio  $v_{dn}$  y  $v_{dp}$  para electrones y huecos, respectivamente. En caso de campos eléctricos bajos, las velocidades de deriva promedio son directamente proporcionales al campo eléctrico, expresado por:

$$v_{dn} = -\mu_n \vec{E}$$

$$v_{dp} = \mu_p \vec{E}$$

$E$ , es el campo eléctrico expresado en [V/m], y el factor de proporcionalidad  $\mu$  [ $m^2/V \cdot s$ ] es la movilidad, el cual es un parámetro central que caracteriza el transporte de electrones y huecos debido a la deriva. Así la movilidad es una medida de qué tan fácilmente las partículas con carga pueden moverse a través de un material semiconductor, figura 26 [3, p.62].



**Figura 26.** Esquema que muestra: (a) la dirección del flujo de portadores de carga debido a un campo eléctrico y (b) el correspondiente diagrama de bandas [3, p.63].

En general, los materiales orgánicos transportan preferentemente huecos o electrones con movilidades típicas de entre  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y  $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , para comparar, las movilidades de huecos y

electrones en silicio cristalino son de 450 y 1360 cm<sup>2</sup>/Vs. Esto implica que los electrones y huecos en OPV recorren distancias muy cortas antes de recombinarse [1].

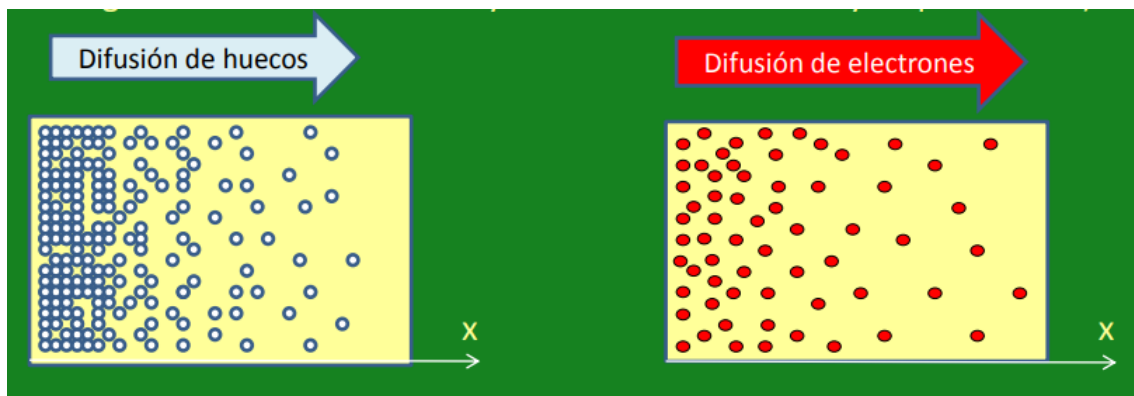
La conductividad  $\sigma$  de muchos materiales puede expresarse como:

$$\sigma = n|e|\mu_e$$

donde  $n$  es el número de electrones libres de conducción por unidad de volumen y  $|e|$  es el valor absoluto de la carga eléctrica sobre cada electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C). Por lo tanto la conductividad eléctrica es proporcional tanto al número de electrones libres como a su movilidad.

En los dispositivos OPV, el gradiente de potencial está determinado principalmente por los electrodos, como se señaló, comúnmente se utiliza un ánodo con una alta función de trabajo y un cátodo con una baja función de trabajo, cuya diferencia crea un campo eléctrico dentro de la celda solar que determina el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de la celda.

La corriente de difusión es el otro mecanismo de transporte de cargas, la cual es la difusión de portadores de carga a lo largo del gradiente de concentración de portadores dentro de la celda solar. A medida que ocurre la disociación excitónica la concentración de electrones y huecos suele ser más alta alrededor de la heterounión, por lo que tienden a extenderse fuera de las regiones de alta concentración de partículas a las regiones de baja concentración de partículas como resultado del movimiento al azar. La fuerza impulsora de la difusión es un gradiente en la concentración espacial de partículas.



**Figura 27. Corriente de difusión [29, p.592].**

La corriente de difusión domina principalmente cuando se aplica una polarización externa que modifica el campo eléctrico interno a casi cero, mientras que la corriente de deriva domina cuando el campo eléctrico interno es grande.

Además para optimizar la movilidad de los portadores de carga en la capa activa es deseable que las movilidades de agujeros y electrones estén equilibradas, es decir, la diferencia de movilidad entre electrones y huecos sea mínima [5, p.6].

#### 4.12 Método de Van Der Pauw

El método de Van Der Pauw es una técnica usada comúnmente para medir la resistividad, movilidad, tipos y concentración de portadores mayoritarios y el coeficiente de Hall de una muestra plana. Su poder yace en la habilidad de medir exactamente las propiedades de una muestra de cualquier

forma arbitraria, mientras la muestra sea aproximadamente bidimensional (por ejemplo si es mucho más delgado que ancho), sólida (sin agujeros), y los electrodos estén colocados en su perímetro.

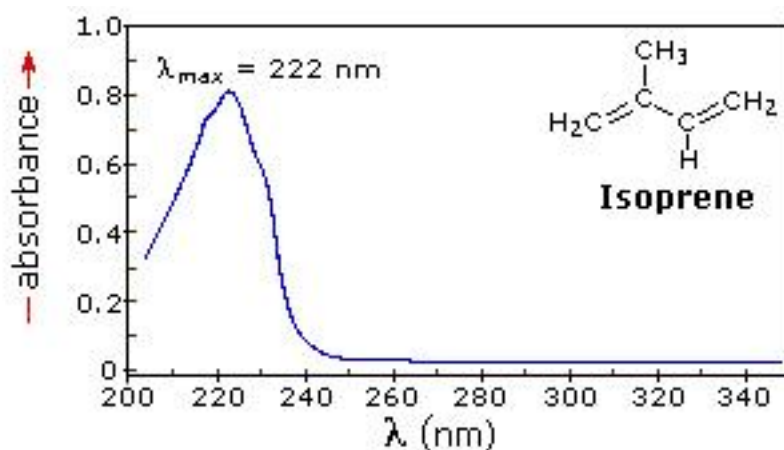
Hay cinco condiciones que deben ser satisfechas para usar esta técnica:

1. La muestra debe tener una forma plana de grueso uniforme.
2. La muestra no debe tener ningún agujero aislado.
3. La muestra debe ser homogénea e isotrópica.
4. Los cuatro contactos deben estar localizados en los extremos de la muestra.
5. El área de contacto de un contacto individual debe tener al menos un orden de magnitud menor que el área total de la muestra [10].

### 4.13 Espectroscopía UV-vis

Mide la *radiación absorbida* por las moléculas que provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La absorción molecular en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético depende de la *estructura electrónica* de la molécula. En la práctica, la espectrometría ultravioleta está limitada al análisis de *sistemas conjugados*. La absorción de energía se cuantifica y da por resultado la elevación de los electrones que ocupan orbitales de estado básico a orbitales de mayor energía (estado excitado).



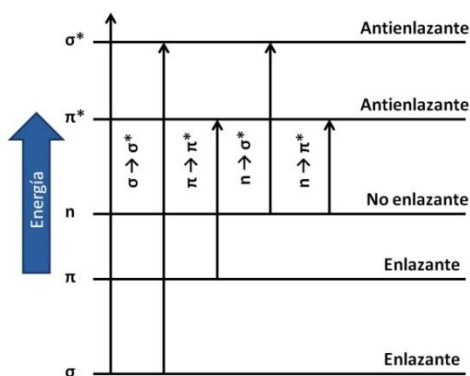
**Figura 28.** El espectro se registra como absorbancia ( $A$ ) vs. Longitud de onda ( $\lambda$ ).

Las bandas del espectro UV son anchas porque incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía [27, p.84].

Cuando un fotón UV-visible de energía adecuada incide en una especie absorbente, un electrón es promovido desde su estado fundamental a un estado electrónico excitado. En absorción UV-visible, pueden observarse las distintas transiciones electrónicas. La energía absorbida depende de la diferencia de energía entre el estado básico y el excitado; cuanto menor es la diferencia de energía mayor la longitud de onda de la absorción. En espectroscopía UV-vis se irradia con luz de energía suficiente como para provocar transiciones electrónicas, es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía.

Los enlaces sigma son muy estables y los electrones en los enlaces sigma por lo regular no se ven afectados por longitudes de onda de luz UV arriba de los 200 nm. Los enlaces pi tienen electrones que se excitan de manera más fácil a orbitales de mayor energía. Es muy probable que los sistemas

conjugados tengan orbitales vacíos de baja energía, y las transiciones electrónicas hacia estos orbitales producen absorciones características en el ultravioleta.



#### Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$

$\lambda < 150$  nm  $\sigma$  C-H o C-C. ultravioleta de vacío.

#### Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$

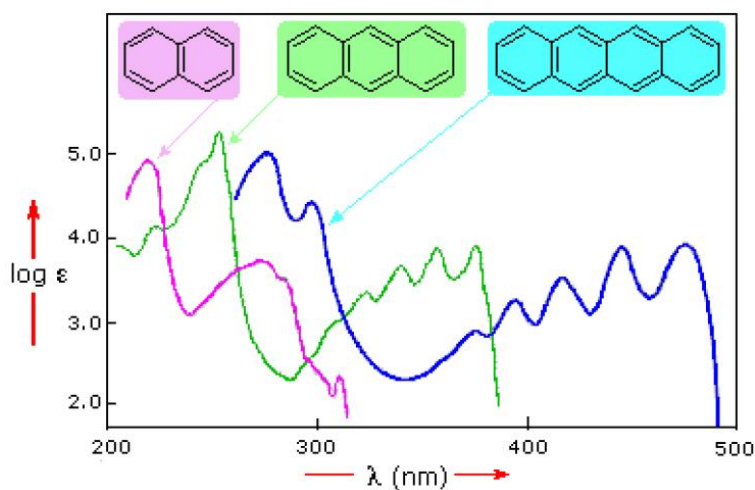
$\lambda$  entre 150-200 nm. pares de electrones no compartidos (electrones de no enlace).

#### Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$

200 a 700 nm. cromóforos.

**Figura 29.** En UV-Vis la energía solo alcanza para las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  [26, p.47], [27, p.86].

Las transiciones más favorecidas son entre el orbital ocupado de energía más alta (HOMO) y el orbital desocupado de energía más baja (LUMO). El espectrómetro UV-Vis tiene una fuente que emite todas las frecuencias de la luz UV (arriba de 200 nm) y registra las longitudes de onda donde se registra absorción y la cuantifica. En general, la diferencia en energía entre el HOMO y el LUMO disminuye a medida que la longitud de la conjugación aumenta, figura 30 [11, p.694].



**Figura 30.** A mayor conjugación molecular, la absorción se desplaza al visible [27, p.85].

#### 4.14 Determinación del ancho de banda prohibida ( $E_g$ )

En las últimas décadas se han desarrollado diferentes modelos empíricos en los cuales a partir de las mediciones de transmitancia obtenidos mediante espectros UV-Vis, se ha podido determinar el ancho de banda prohibida  $E_g$  en materiales amorfos, uno de los primeros modelos para el cálculo de  $E_g$  en materiales amorfos fue el modelo de Tauc, a partir del cual se han propuesto otros modelos empíricos como el de Cody y Sokolov por mencionar algunos. Existen otros modelos como el de Kubelka Munk que se basa en mediciones de reflectancia difusa propuestos para el cálculo de la brecha óptica.

Los diferentes modelos empíricos, tienen como fundamento teórico la existencia básicamente de dos tipos de transiciones ópticas que pueden ocurrir en la banda prohibida de los semiconductores cristalinos, que son las transiciones directas e indirectas. En ambas, un fotón es absorbido por un electrón en la banda de valencia, atraviesa la banda prohibida y se coloca en un estado de la banda de conducción. En las transiciones indirectas además de la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón (cantidad de energía mínima transportada por las ondas elásticas de la red) cambiando el vector de onda del electrón [12, p. 47].

Una transición indirecta tiene menor probabilidad de ocurrir que una transición directa, por tanto los semiconductores con un *gap* indirecto muestra bordes de absorción menos abruptos que los que lo tienen directo. Por ende, las propiedades ópticas de un semiconductor proporcionan información útil al momento de calcular su *gap*.

Una manera práctica de obtener el valor de la banda prohibida es determinar experimentalmente el coeficiente de absorción a través del modelo Tauc. Esta banda prohibida se obtiene a través de la curva  $(\alpha h\nu)^n$  frente a  $h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal, el valor del exponente “n” indica la naturaleza de la transición electrónica, que para transiciones directas permitidas toma el valor de 2 (Tauc teoría). En el gráfico se presenta una parte lineal para un intervalo concreto de energías, esta parte lineal es extrapolada a una recta, su punto de corte con el eje de las abscisas (eje en el cual se encuentran los valores de la energía del fotón) permitirá calcular la anchura de la banda prohibida  $E_g$ . La relación entre la absorbancia y la transmitancia está dada por:

$$A = 2 - \log_{10}(\%T)$$

Mientras que el coeficiente de absorción lineal  $\alpha$  puede calcular a través de la relación:

$$A = \frac{\alpha(\lambda)L}{2.302585}$$

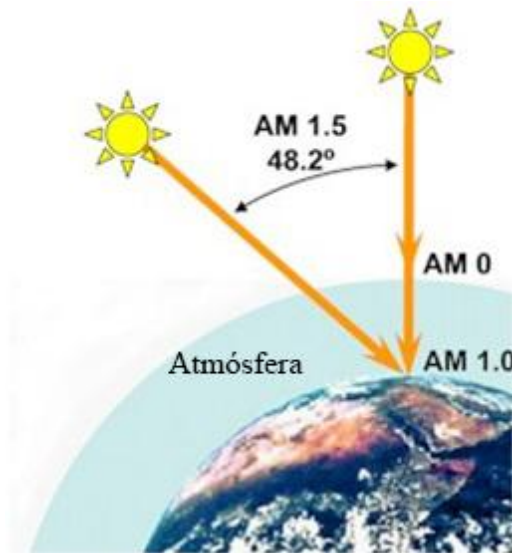
$$\alpha(\lambda) = (2.302585) \frac{A}{L}$$

donde A representa la absorbancia a una longitud de onda específica  $\lambda$ ,  $\alpha(\lambda)$  el coeficiente de absorción lineal a dicha longitud de onda y L representa el espesor de la muestra [13, p.16], [14], [22, p.39].

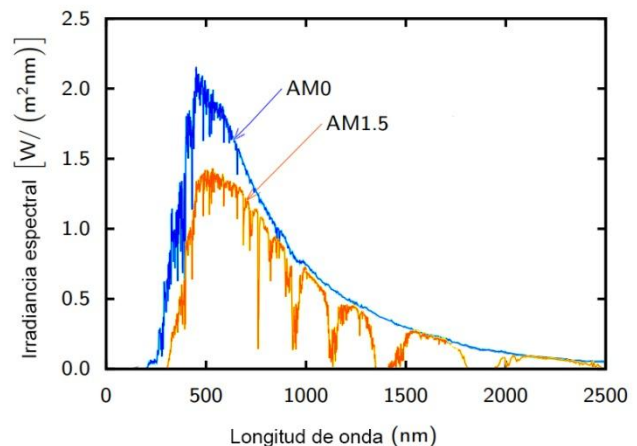
#### 4.15 Caracterización eléctrica-óptica de celdas OPVs

La densidad de potencia total de la radiación solar en la distancia media Tierra-Sol, en un plano perpendicular a la dirección del Sol (fuera de la atmósfera de la Tierra) es la constante solar y su valor es aproximadamente  $1361 \text{ W/m}^2$ , conocido como espectro AM 0 [3, p.38].

Sin embargo la caracterización eléctrica-óptica de una celda solar se realiza al medir la eficiencia de conversión ( $\eta$ ) bajo la condición de iluminación AM 1.5, que es el estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo cenit del Sol es de  $48^\circ$  y corresponde entre  $800 \text{ W/m}^2$  (valor aproximado real) y  $1000 \text{ W/m}^2$  (estándar industrial).



**Figura 31. Condición de iluminación AM 1.5**  
[30, p.6].



**Figura 32. Distribución del espectro solar AM 0 y AM 1.5**  
[3, p.46]

Los parámetros centrales que determinan el rendimiento de las celdas solares son:

- 1.- Concentraciones de átomos dopantes, que pueden ser de dos tipos diferentes: átomos donantes, que donan gratuitamente electrones o átomos aceptores, que aceptan electrones. Éstos determinan el ancho de la región de carga espacial de una unión.
- 2.- La movilidad y el coeficiente de difusión de los portadores de carga son utilizados para caracterizar el transporte de las cargas debido a la deriva y a la difusión.
- 3.- El tiempo de vida  $\tau$  y la longitud de difusión  $L$  de los portadores en exceso caracterizan el proceso de generación y recombinación de los excitones.
- 4.- La energía del "gap" y el índice refractivo complejo  $n - ik$ , donde  $k$  está vinculado al coeficiente de absorción  $\alpha$ , caracterizan la capacidad de un semiconductor para absorber la radiación electromagnética.

Los parámetros útiles para lo anterior 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). Para lograr altas eficiencias de conversión eléctrica se requiere tener los máximos valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , y FF.



**El voltaje de circuito abierto (Voc)** es el voltaje en el cual la densidad de corriente de salida es cero. Depende principalmente de la diferencia de la función de trabajo de los contactos metálicos, si se forma un contacto óhmico, está estrechamente relacionado con la diferencia entre los niveles de energía HOMO del polímero donador y el LUMO del aceptor electrónico [5, p.12]. La condición ideal de  $V_{oc}$  viene dada por [23, p.44]:

$$V_{oc,max} = \frac{LUMO_{aceptor} - HOMO_{donador}}{q}$$

En teoría, los polímeros con bajos niveles HOMO exhibirían mayor Voc. Sin embargo, el nivel HOMO del polímero donador no puede ser demasiado bajo, esto se debe a que generalmente se requiere una mínima diferencia de energía de aproximadamente 0.3 [eV], entre los niveles de energía LUMO del polímero donador y del aceptor para facilitar la división eficiente del excitón y la disociación de carga. Además de que continuar bajando el nivel de HOMO del polímero donador inevitablemente aumentaría el gap del polímero, disminuyendo su capacidad de absorción de luz, y por lo tanto, una disminución de la corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ). El origen de Voc todavía está bajo intenso debate, y datos recientes indican que Voc está relacionado con otros factores como el volumen de las cadenas poliméricas laterales, las distancias entre cadenas, la morfología de la capa activa y de la razón de peso molecular donador/aceptor de la capa activa.

**Corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ).** Se define como la corriente a la cual el voltaje aplicado externo es cero, representa el número de portadores de carga que se generan y eventualmente se acumulan en los electrodos en condición de corto circuito. El límite superior teórico para  $J_{sc}$  de cualquier celda solar excitónica se decide por el número de excitones creados durante la iluminación solar. Idealmente, la absorción de la capa activa debe ser compatible con el espectro solar para maximizar la generación de excitones. Aproximadamente el 70% de la energía de la luz solar se distribuye en la región de longitud de onda de 380 a 900 [nm]; por lo tanto, un polímero ideal debe tener una absorción amplia y fuerte en este rango, que requiere un gap de 1.4 a 1.5 [eV]. Un gap más estrecho podría absorber más luz, lo que aumentaría  $J_{sc}$ ; sin embargo, continuar bajando el gap requeriría un aumento del nivel HOMO del polímero pero reduciría el voltaje de circuito abierto Voc. Existen además otros factores a tener en cuenta como son un alto peso molecular, alta movilidad de carga y morfología optimizada de la capa activa, que también optimizarán la corriente de corto circuito. De esta forma la corriente  $J_{sc}$  está determinada por: la absorción de fotones en el espectro solar, la disociación excitónica y su transporte hacia los electrodos, los últimos 2 procesos están influenciados fuertemente por la morfología de la película [18, p. 33].

**Factor de llenado (FF).** Define la forma de la curva  $J - V$  (figura 32) y es definido como:

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

donde  $V_m$  y  $J_m$  son el voltaje y la densidad de corriente en el punto de máxima salida de potencia. Así FF es la relación entre la salida de potencia máxima y la salida potencia alcanzable. Un dispositivo fotovoltaico requiere un alto factor de llenado y una resistencia en serie pequeña además de una resistencia en derivación grande, ambos relacionados con la arquitectura de la celda solar. Por lo tanto, la morfología de la capa activa debe optimizarse para promover la separación de carga y el transporte de las cargas fotogeneradas y así maximizar el FF y el  $J_{sc}$  [6, p.608].

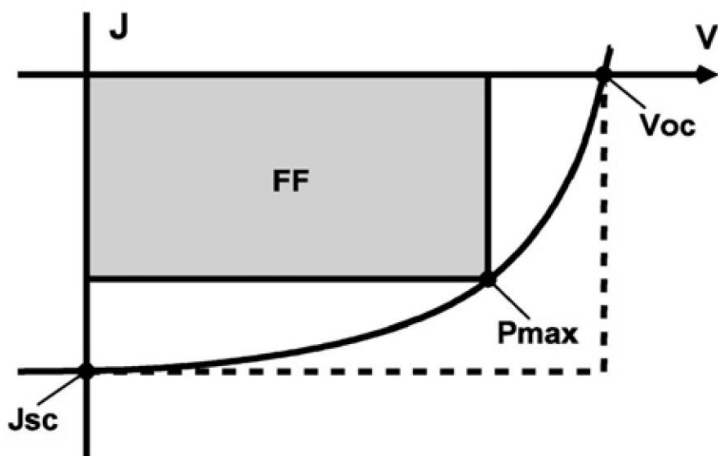


Figura 33. Gráfica J-V para una celda OPV típica. Geométricamente, el factor de llenado (FF) puede visualizarse como la razón de áreas del rectángulo gris y el rectángulo punteado [1, p.44].

Finalmente la eficiencia de conversión energética, que define la eficiencia de la celda solar se puede calcular como:

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

donde  $P_{in}$  es la intensidad de iluminación incidente.

Las celdas son preliminarmente probadas bajo iluminación solar y, posteriormente, se obtienen las curvas J-V determinando las eficiencias con un medidor-fuente de corriente-voltaje y una lámpara de xenón calibrada con una celda solar de referencia a 100 mW/cm<sup>2</sup>. La lámpara de xenón emite luz con un espectro muy similar a la del sol en el visible y cercano infrarrojo. Las pruebas se realizan en condiciones atmosféricas (pudiéndose también realizar bajo atmósferas controladas) [1].

La siguiente tabla muestra los resultados de eficiencia de algunas celdas OPVs invertidas reportadas [9, p. 15]:

Cátodo	Capa activa	Ánodo	Eficiencia (%)	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
ITO/Mg	P3HT:PC <sub>61</sub> BM	MoO <sub>3</sub> /Au	3.47	0.64	64	8.54
ITO/Ca	P3HT:PC <sub>61</sub> BM	MoO <sub>3</sub> /Ag	3.55	0.65	65.9	8.28
ITO/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	P3HT:PC <sub>61</sub> BM	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al	4.19	0.59	64	11.13
ITO/ZnO	P3HT:ICBA	PEDOT:PSS/Ag	4.4	0.82	65	7.48
ITO/TiO <sub>x</sub>	PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM	MoO <sub>3</sub> /Al	5.5	0.85	60	10.8
ITO/ZnO	PCDTBT:PC <sub>71</sub> BM	MoO <sub>x</sub> /Ag	6.33	0.88	68.8	10.41

#### 4.16 Degradación de polímeros

Los materiales poliméricos se deterioran por procesos no corrosivos, es decir, se degradan por procesos físico-químicos. Los polímeros se deterioran por hinchamiento y por disolución. La ruptura de enlaces covalentes (por energía térmica, por reacciones químicas, y por radiación), generalmente va acompañada de una disminución de la integridad mecánica.

Los polímeros expuestos a líquidos se degradan principalmente por hinchamiento y por disolución, en el hinchamiento, el líquido o soluto difunde en el polímero y se absorbe dentro de él; las pequeñas moléculas de soluto ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero, que logran separar, dilatando o hinchando la muestra. Además este incremento en la separación de las cadenas resulta en una reducción de las fuerzas de enlace intermoleculares secundarias, haciendo que el material sea más blando y dúctil. El soluto líquido también disminuye la temperatura de transición vítrea y, si disminuye por debajo de la temperatura ambiente, hace que el material que antes era fuerte se convierta en gomoso y débil. El hinchamiento se puede considerar como un proceso de disolución parcial en el que hay sólo solubilidad limitada del polímero en el disolvente. La probabilidad de que se presente este fenómeno aumenta cuanto mayor es el parecido entre la estructura química del soluto y la del polímero. En general, el aumento del peso molecular, de los grados de entrecruzamiento y de cristalinidad y la disminución de la temperatura reducen este proceso deteriorativo. En general, los polímeros son más resistentes que los metales a los ataques de disoluciones ácidas y alcalinas.

Los polímeros también se degradan por el proceso denominado escisión, que es la separación o rotura de los enlaces de las cadenas moleculares. Lo que origina la separación de los segmentos de las cadenas moleculares en el punto de escisión y una disminución del peso molecular, afectando algunas de las propiedades físicas y químicas de los polímeros, como la resistencia mecánica y la resistencia al ataque químico. La rotura del enlace se origina por exposición a la radiación o al calor y por reacción química. Algunos tipos de radiación (haz de electrones, rayos X, rayos  $\beta$ , rayos  $\gamma$ , y radiación ultravioleta) poseen suficiente energía para penetrar en las muestras poliméricas e interactuar con los átomos o los electrones de los componentes. El polímero puede protegerse de efecto de la radiación ultravioleta agregando estabilizantes. No todas las consecuencias de la radiación son negativas, el entrecruzamiento, necesario para alcanzar un comportamiento mecánico y unas características de resistencia a la degradación, se induce por radiación.

La degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas, una consecuencia de esto es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen especies gaseosas. Estas reacciones se evidencian por la pérdida de peso del material; la estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta descomposición. La estabilidad térmica se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes componentes de un polímero; las energías más elevadas corresponden a los materiales más estables térmicamente.

La mayoría de los materiales poliméricos en servicio están expuestos al exterior, el deterioro resultante se denomina degradación por exposición a la intemperie, que a menudo resulta ser una combinación de varios procesos distintos. En estas condiciones el deterioro es principalmente consecuencia de la oxidación iniciada por la radiación ultravioleta del sol. Aquellos polímeros que absorben agua disminuyen su dureza y tenacidad. La resistencia a la degradación por exposición a la intemperie de los polímeros es muy dispar. Por ejemplo, los fluorocarbonos son inertes a la degradación por agentes atmosféricos, mientras que el cloruro de polivinilo y el polietileno son susceptibles a este deterioro [8, p.600].

Uno de los principales desafíos que enfrenta el campo de las celdas OPV, es la estabilidad limitada de los dispositivos. Aunque se han logrado avances recientes en las pruebas de degradación acelerada, éstas aún no alcanzan una vida útil que permita aplicaciones a gran escala.

Por lo general, las investigaciones sobre la estabilidad de las OPV se han centrado en el efecto del agua y el oxígeno en la degradación de capas y electrodos fotoactivos en dispositivos encapsulados (mediante un proceso fácil, de peso ligero, sin defectos y flexible) o no encapsulados en diferentes condiciones ambientales, como iluminación continua, oxígeno, nitrógeno, humedad y vacío, es decir, los factores que afectan la estabilidad son principalmente el oxígeno, la humedad, la temperatura, el ciclo de temperatura, la luz, las condiciones de carga, el tratamiento previo, el envasado, los electrodos, etc. [5, p. 140].

Los electrodos y las interfaces de la capa activa son otra fuente de inestabilidad. Los electrodos metálicos, particularmente los metales de baja función de trabajo utilizados para dispositivos en una configuración estándar, pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico. El uso de un dispositivo de arquitectura invertida, permite utilizar metales de función de trabajo superior o incluso ánodos de polímeros conductores que pueden usarse, por ejemplo, con cátodos de tinta de plata impresos, evitando la necesidad de métodos más complejos para su fabricación y dando como resultado dispositivos completamente procesables por solución. Los dispositivos invertidos también requieren de una capa adicional, frecuentemente TiO<sub>2</sub>, en el cátodo. La capa de ITO, también puede sufrir degradación química, lo que hace que los átomos de indio se filtren hacia la capa activa, además de tener una resistencia mecánica limitada cuando se flexiona. Aunque el rendimiento de los dispositivos invertidos hasta ahora está limitado a menos del 5%, están ganando interés por su relativa facilidad de fabricación.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El polímero utilizado para el desarrollo de las celdas OPV en este trabajo es el polimetacinato, ya que pertenece a un grupo de polímeros cuya síntesis es relativamente fácil, tiene una alta concentración de colorantes polares del grupo AZO (azo bencenos) sujetos a la cadena principal como cadenas laterales, tienen relativa facilidad de síntesis, con relativa estabilidad térmica y mecánica, una temperatura de transición vítrea  $T_g$  cercana a  $82.5^{\circ}\text{C}$  [7, p. 84], presenta una baja solubilidad por lo que se disuelve en disolventes orgánicos altamente polares, tienen una estructura amorfa y forman películas con buena calidad óptica cuando se depositan sobre sustratos mediante recubrimiento por centrifugación (spin coating) [7, p. 150].

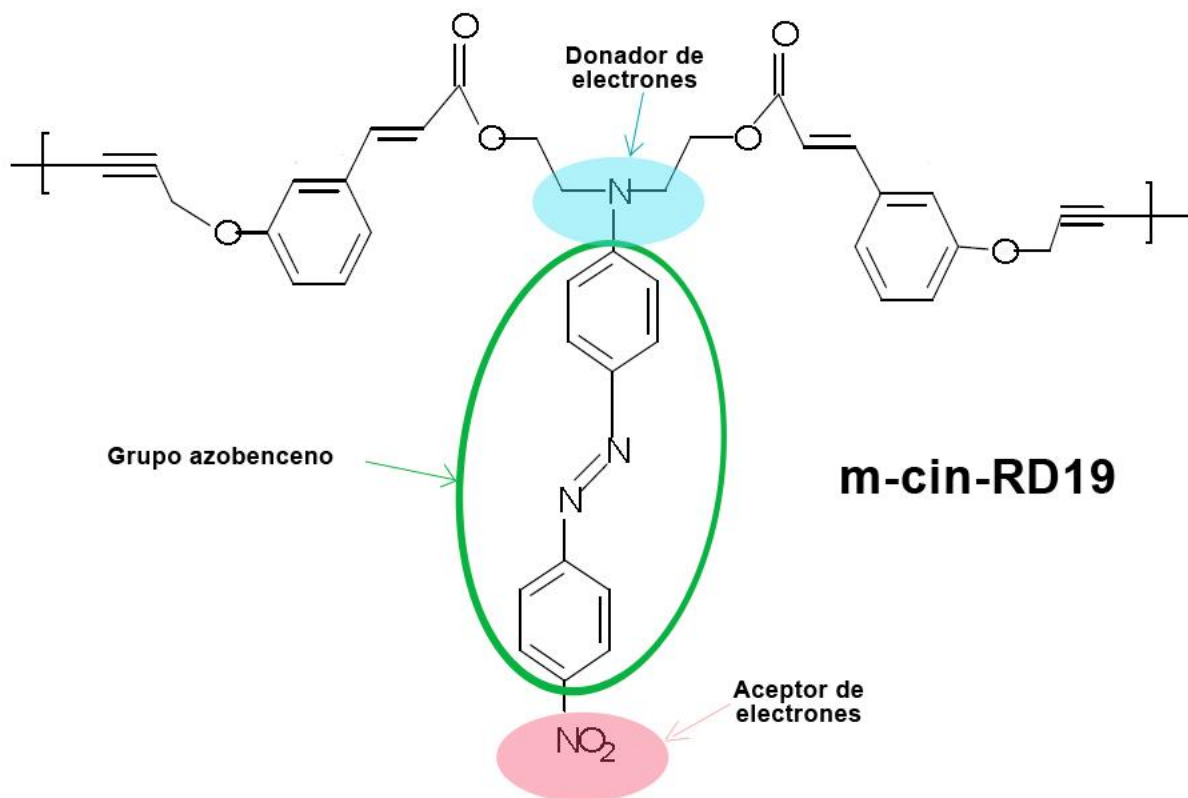
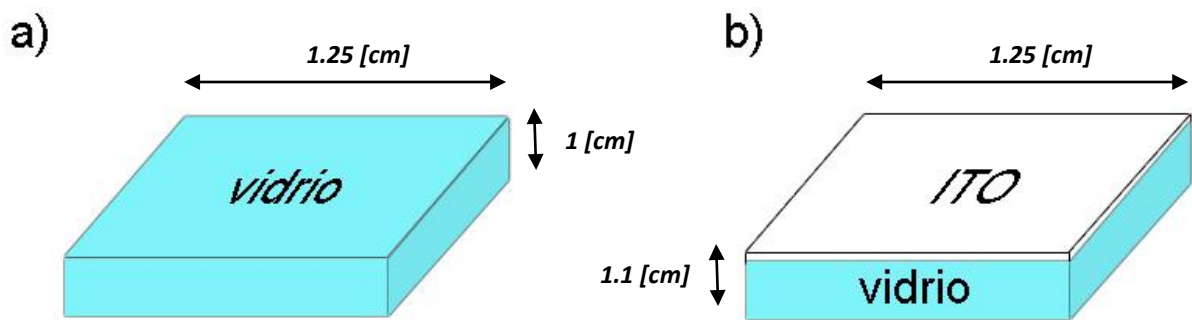


Figura 34. Monómero meta-cinamato (m-cin-RD19): 4N,N-bis[2-(m-propargiloxi cinamiloxi)-etil]-amino]-4'-nitroazobenceno [7, p. 62].

## 5.1 Procedimiento de fabricación

Las películas orgánicas fueron preparadas mediante recubrimiento por centrifugación (spin coating) usando distintos disolventes y empleando diferentes concentraciones, ya sea depositadas en capas secuenciales (heterounión de bicapas) o en mezcla de volumen (heterounión de volumen). Se depositaron sobre distintos sustratos: vidrio y vidrio con recubrimiento de ITO, según la caracterización llevada a cabo.

Se utilizó como sustrato de vidrio portaobjetos pulidos, con un espesor aproximado de 1 [mm], cortados en forma cuadrada de 1.25 [cm] de lado. Mientras que los sustratos de vidrio-ITO fueron adquiridos en Aldrich (México) los cuales tienen una resistividad superficial de 8-12 [ $\Omega$ /sq], cuyo recubrimiento de ITO tiene un espesor aproximado de 120-160 [nm] [17], cortados en forma cuadrada con las mismas dimensiones que los sustratos de vidrio.



**Figura 35. a) Sustrato de vidrio, b) sustrato de vidrio con recubrimiento de ITO.**

## 5.2 Limpieza de los sustratos

Los sustratos deben de estar completamente limpios, ya que cualquier partícula de polvo o humedad puede afectar considerablemente la calidad de las películas, y, con ello, su funcionalidad, por esto fueron lavados usando ultrasonido y soluciones de limpieza los cuales fueron agua con detergente, agua, metanol, alcohol isopropílico y acetona, cada uno por 20 minutos a temperatura ambiente, una vez limpios los sustratos se dejan sumergidos en recipientes con acetona para evitar que se contaminen de nuevo y se almacenan herméticamente sellados hasta su utilización, a partir de lo cual se manipulan con pinzas y guantes limpios.

El equipo utilizado para la limpieza ultrasónica fue el limpiador ultrasónico marca BUEHLER modelo ULTRAMET 2002, el cual realiza la limpieza a 40 kHz.

### 5.3 Preparación de la solución polimérica

El polímero se encuentra en estado sólido como un polvo de apariencia rojiza, para la elaboración de películas delgadas es necesario disolverlo en un disolvente para que tenga fluidez y consistencia homogénea, para tal fin en este caso se usó NMP (N-Metil-2-pirrolidona), también resultando necesario hacer uso de pesos moleculares de medios a bajos (no mayores a  $M_w=50,000$ ).

Tales disoluciones fueron preparadas en un 2% en proporción en peso (2.45 ml de NMP con 0.05g de polímero).

Dado que el disolvente usado es NMP y tiene un punto de ebullición de  $202^{\circ}\text{C}$  es necesario que el equipo de recubrimiento por centrifugación se encuentre a una temperatura calculada de  $60^{\circ}\text{C}$ . Este calentamiento se hace con el fin de promover la evaporación del disolvente y eliminar la mayor parte de este, lo que se logra satisfactoriamente a esta temperatura y a una velocidad de giro de 1300 a 2000 [rpm] durante 1 minuto [7, p.72].

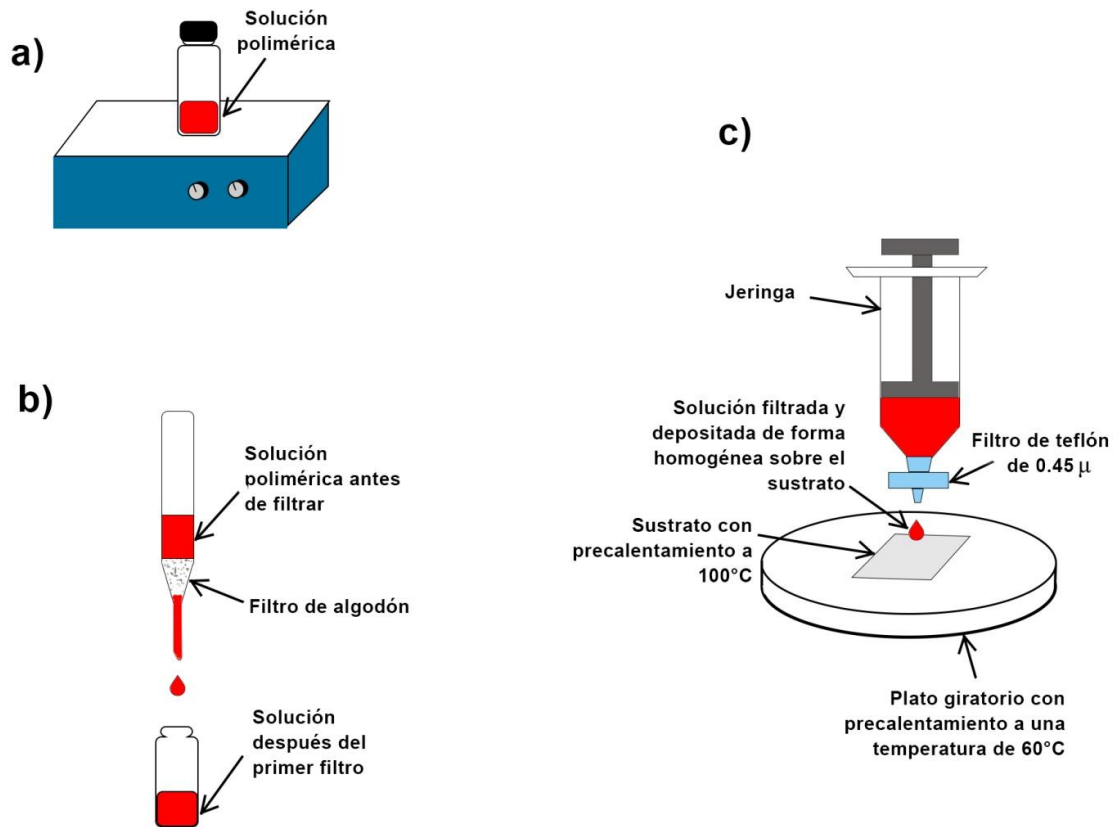
Para evitar la presencia de partículas grandes en la disolución polimérica, y por consiguiente defectos, resulta necesario filtrar previamente la disolución con un filtro de celulosa o algodón colocado en la punta de una pipeta Pasteur; después se filtra por segunda vez con un filtro de teflón (PTFE) de tamaño de poro de  $0.45\mu\text{m}$ , del segundo filtro la disolución se vierte directamente al sustrato.



**Figura 36. Polímero en estado sólido.**

Las películas obtenidas por este proceso tienen un espesor aproximado de 150 nm medidos por perfilometría mecánica.

Después de la formación de la película polimérica es necesario secar el solvente que pudiese quedar en la película, con este fin, se pone el sustrato con la película a secar con ligero calentamiento (de  $70$  a  $80^{\circ}\text{C}$ ) a presión reducida ( $-700$  kPa) en un horno por un periodo de 30 a 45 minutos.



**Figura 37. Preparación de las películas poliméricas, a) El polímero diluido en NMP se deja agitando 12 horas, después y con menor velocidad de agitación, se aplica calentamiento a 90 °C durante 15 minutos para retirar la humedad presente en la disolución, b) se filtra la solución con algodón, c) se filtra la solución por segunda vez y se deposita sobre el sustrato en reposo. Una vez hecho el depósito de la solución sobre el sustrato, se hace girar el plato a una velocidad de 1800 rpm, obteniendo así una película polimérica delgada sobre el sustrato [7, p.73].**

#### 5.4 Equipo de recubrimiento por centrifugación “spin coating”

Por la necesidad de su continuo uso, se construyó un prototipo de “spin coating” con las características necesarias para el proceso como son una velocidad de giro variable y controlable, que alcanzase la velocidad requerida en el menor tiempo posible (alto par de arranque), tomando en cuenta que la carga a ser revolucionada es pequeña (un sustrato de vidrio cuadrado de 2.5 cm de lado y espesor aproximado de 1 mm). Que dicho sustrato pudiera ser sujeto de tal forma que se pudiese aplicar la disolución polimérica sobre toda su superficie y que no se desprendiese a altas velocidades, además que pudiera ser calentado hasta temperaturas de 60 °C, y que el excedente de disolución disparada durante la centrifugación se aislara de los alrededores y no salpicase al usuario.

Con tales requerimientos, y la necesidad de reducir costos, el equipo para el proceso de “spin coating” diseñado se compone principalmente de:

- Un motor universal de segunda mano alimentado con corriente continua (en corriente continua, para una carga constante, la velocidad y la potencia en estos motores, aumentan proporcionalmente con el voltaje aplicado, por lo que es más fácil controlar la velocidad de

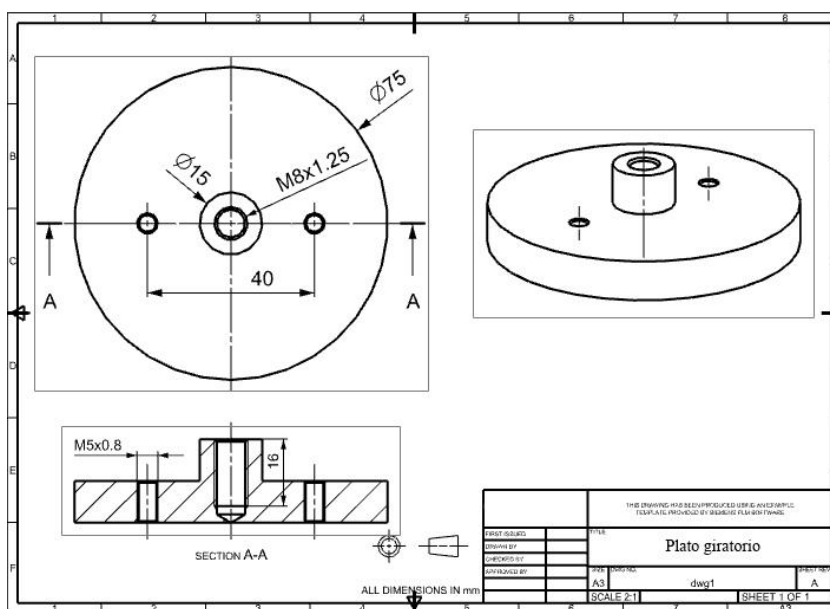


giro en el rango deseado de 1300 a 2000 rpm, mientras que en C.A. la velocidad de giro antes de las 3000 rpm no es proporcional al voltaje aplicado, además de que a una velocidad determinada, es mayor el voltaje requerido en C.A. que en C.C.) y controlado por una fuente de potencia variable con salida máxima de 3 [A] y tensión máxima de 30 [V]. Otra ventaja en el uso de un motor universal es que, a la potencia requerida en nuestro experimento, cerca de 20 [W] (menos de medio caballo de fuerza), los motores universales tienen un buen rendimiento [15, p.412], [16].

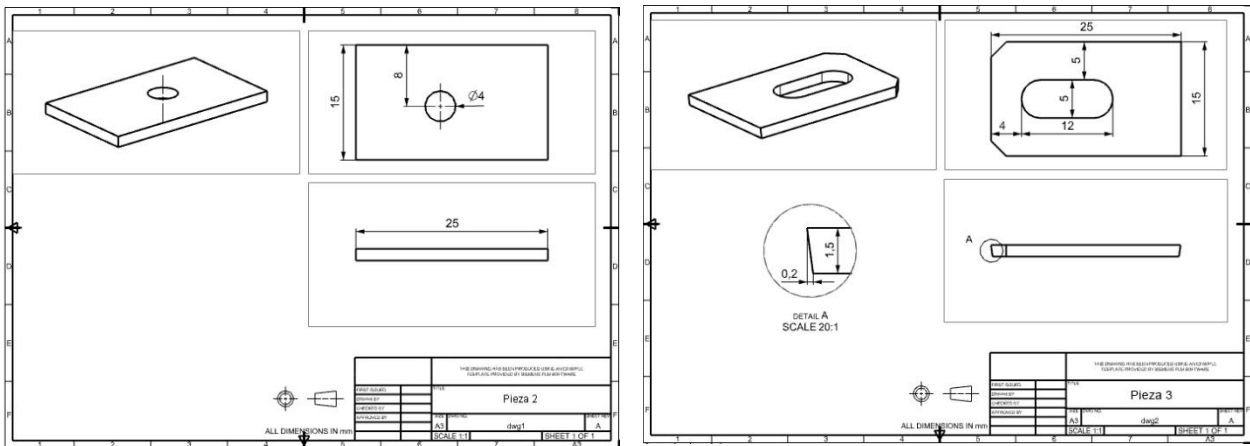


**Figura 38. Motor universal utilizado en la construcción del aparato de "spin coating", modelo G9530-120-120.**

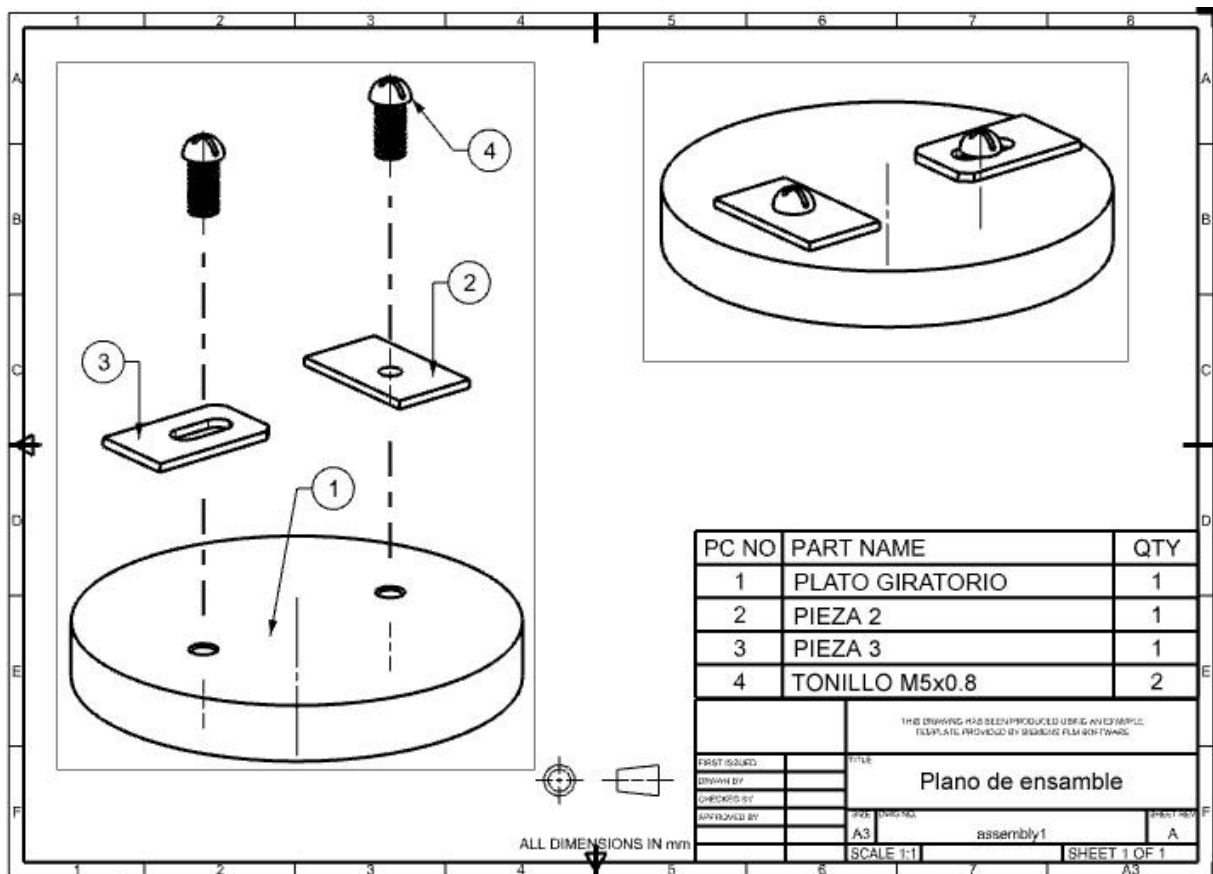
- Un plato giratorio de aluminio que sujeta los sustratos por sus bordes mediante dos aditamentos plásticos ajustables a diferentes tamaños de sustratos, el plato cuenta con un enroscado interior que permite acoplarlo y desacoplarlo fácilmente al eje del motor.



**Figura 39. Plano de la pieza fabricada como plato giratorio para el dispositivo spin coating.**

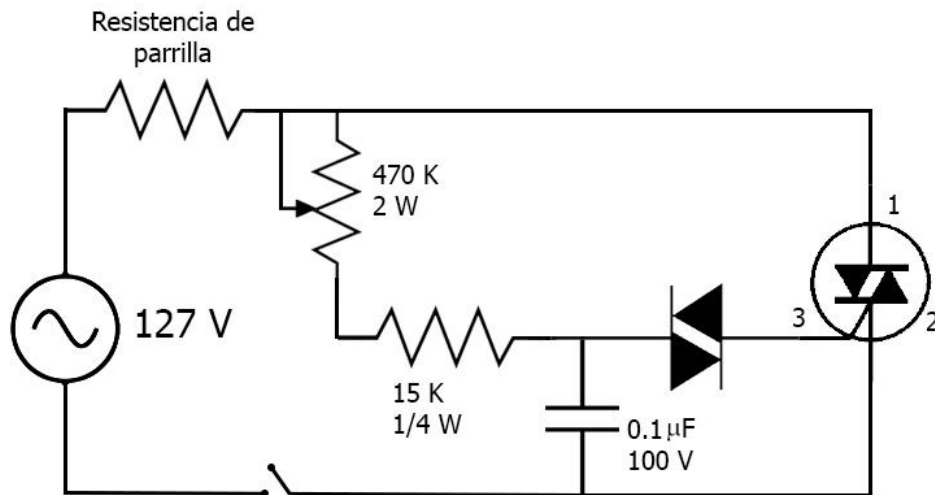


**Figura 40. Planos de las piezas utilizadas para sujetar los sustratos, los cuales cuentan con un pequeño biselado que permite la sujeción del sustrato, dejando libre la cara superior de los mismos.**



**Figura 41. Plano de ensamble. La pieza 2 se ajusta firmemente al disco giratorio mediante un tornillo, la pieza 3 es móvil y deslizable mediante un tornillo que le sirve de guía, para ajustarse a diferentes tamaños de sustratos.**

- Una resistencia de parrilla eléctrica de 850 [W] y 45 [V] colocada a aproximadamente 1 [mm] por debajo del plato giratorio y controlada con un circuito basado en un triac:



**Figura 42. Circuito eléctrico utilizado para el sistema de calentamiento.**

- Fototacómetro digital infrarrojo modelo TIF 780, con el que medimos la velocidad de giro del plato de aluminio, un termopar integrado a un multímetro digital para las lecturas de temperatura del sustrato.

Apariencia final del equipo utilizado:



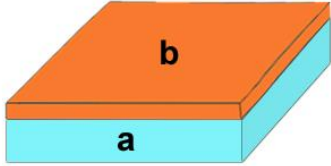
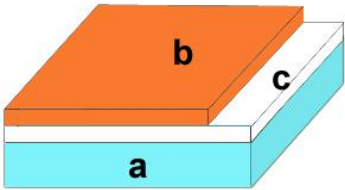
**Figura 43. Vista general del dispositivo construido para el proceso spin coating.**

## 5.5 Configuraciones de películas utilizadas

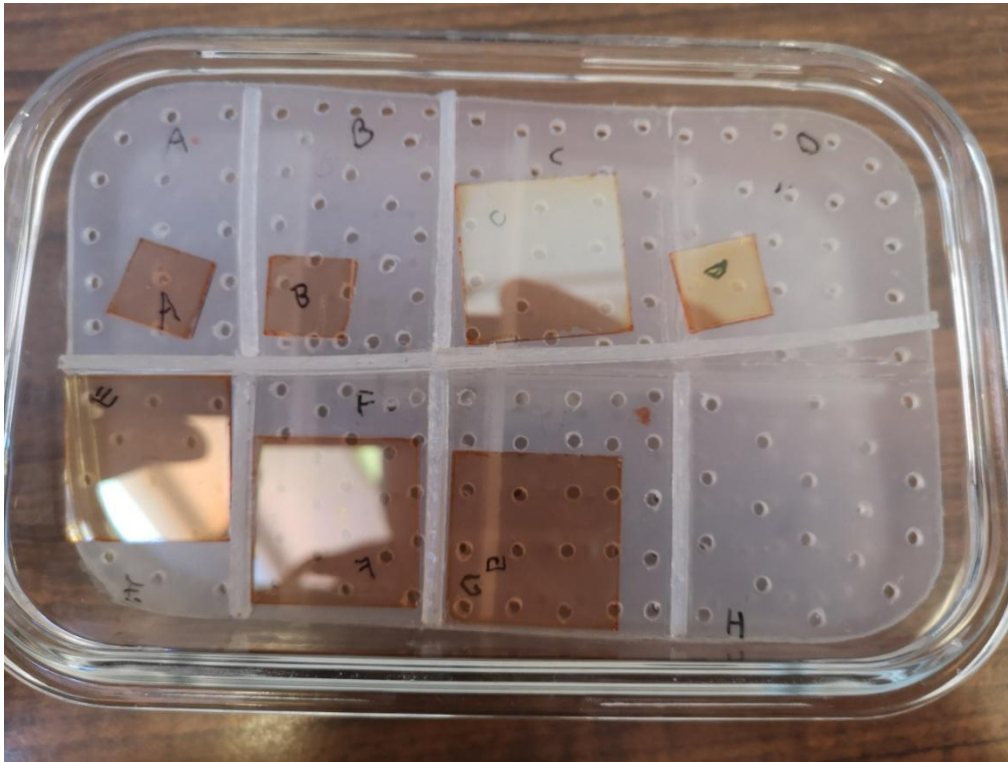
Los arreglos de películas poliméricas preparadas para su caracterización fueron las siguientes:

Sustrato	Propiedad medida	Técnica utilizada	Equipo
Vidrio	Espesor	Perfilometría	Perfilómetro DEKTAK IIA
	Absorción	Espectroscopía UV-vis	UV-visible Lambda 35 (Perkin Elmer)
	Resistividad, tipo de dopado, densidad de carga, movilidad	Método de Van de Pauw	Sistema de medición de efecto Hall HT55T3 (Ecopia)
Vidrio-ITO	Eficiencia fotovoltaica	Medición bajo el estándar AM 1.5	Simulador solar Oriel I-V test station (Newport)

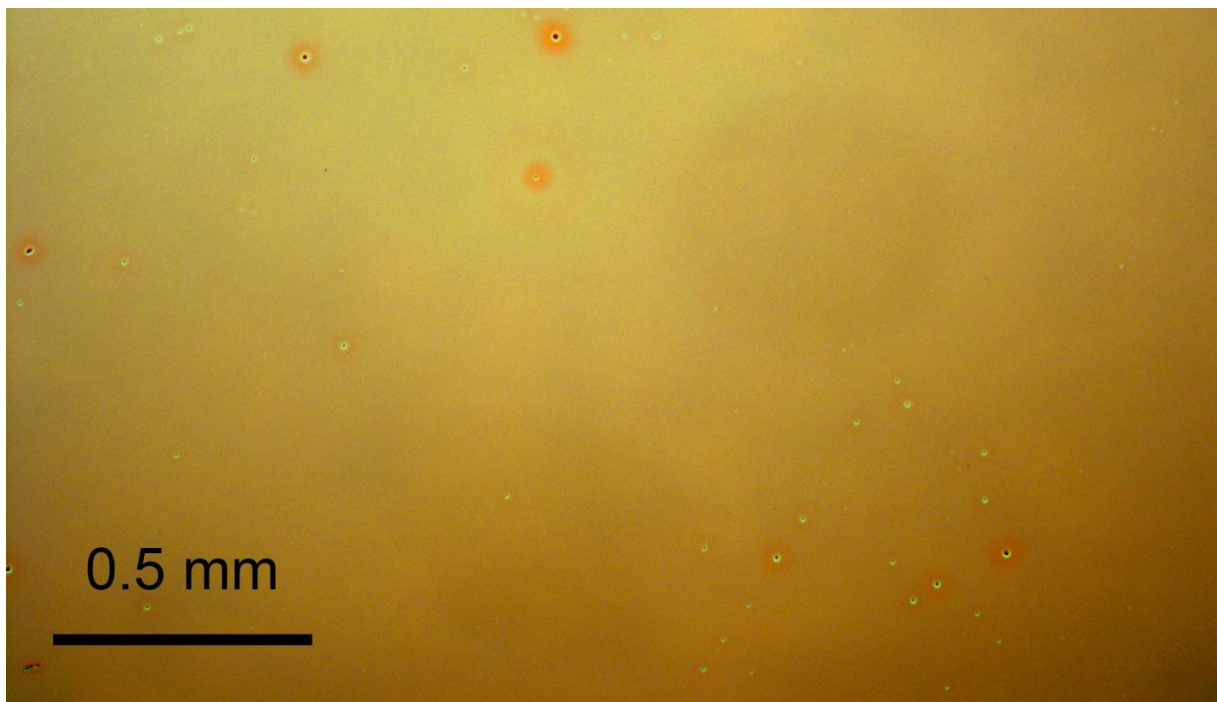
Representación esquemática de los arreglos preparados:

Sustrato	Arreglo	Configuración
Vidrio	a) Vidrio b) Polímero	
Vidrio – ITO	a) Vidrio b) Polímero c) ITO	

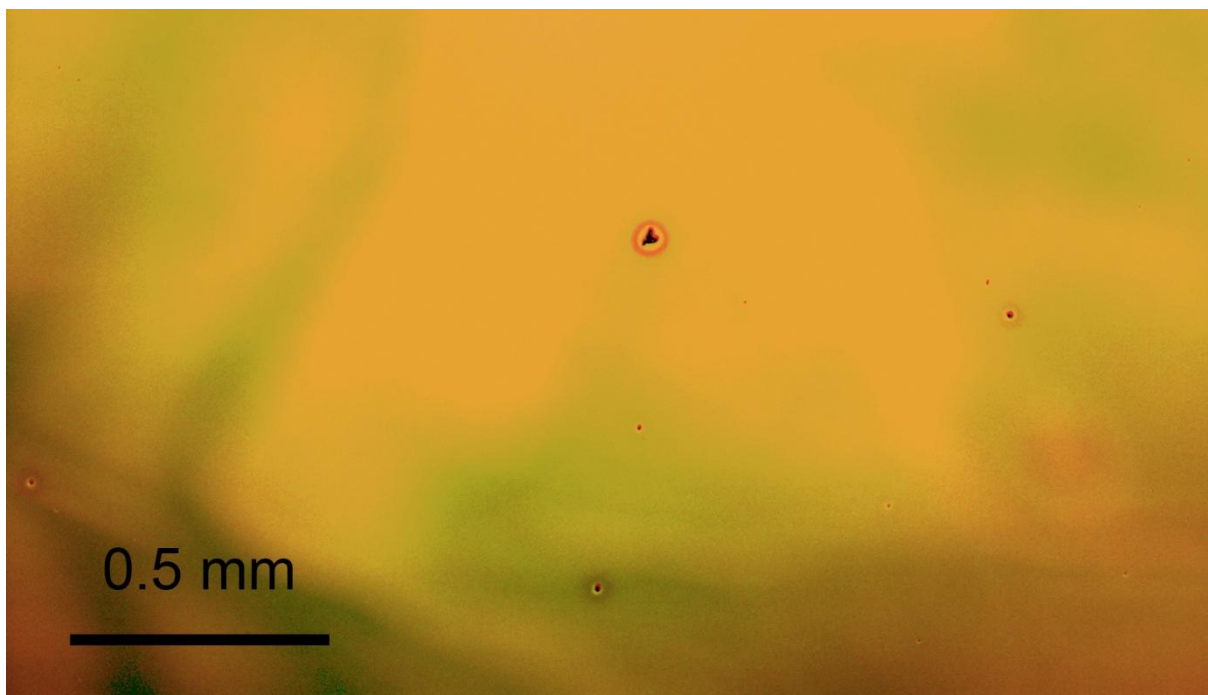
Apariencia visual y almacenamiento de las películas fabricadas:



**Figura 44.** Contenedor con cierre hermético para los diferentes arreglos preparados, en cuya parte inferior se colocaron sobres con material desecante para disminuir en lo posible la humedad ambiental.



**Figura 45.** Apariencia bajo el microscopio óptico de una de las primeras películas preparadas y sin aplicar calentamiento durante la preparación de la disolución polimérica.



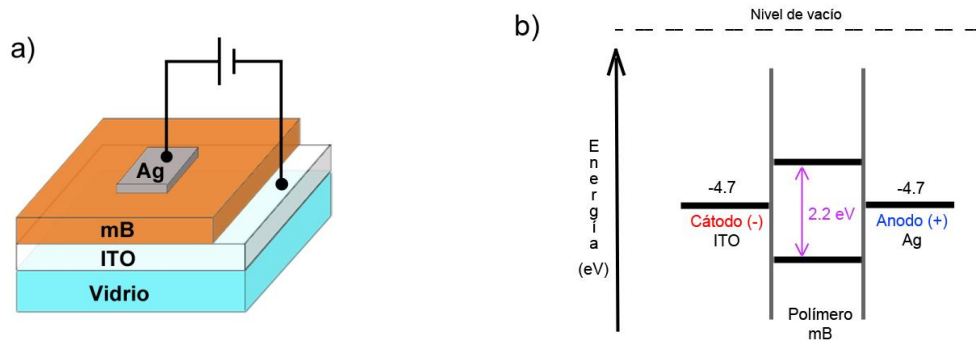
***Figura 46. Apariencia bajo el microscopio óptico de una de las últimas películas preparadas, aplicando calentamiento a 90 °C durante 15 minutos, para retirar la humedad presente durante la preparación de la disolución polimérica, algunas de las imperfecciones observadas pueden deberse a defectos de fábrica de los propios sustratos.***

En las figuras 45 y 46 se observa una comparación sobre como el calentamiento, mientras se preparaba la disolución del polímero en NMP, redujo las imperfecciones en formas de huecos en las películas preparadas. También se observó que los sustratos de vidrio por sí solos (antes de aplicarles la película polimérica) presentaban mayores imperfecciones superficiales microscópicas de fábrica que los sustratos de vidrio – ITO indicando la mejor calidad de fabricación de estos últimos.

Para llevar a cabo la caracterización electro – óptica, se construyeron diferentes configuraciones de dispositivos OPV en arquitectura invertida, para determinar y comparar sus eficiencias de conversión fotovoltaica. En todos los casos se utilizó pintura conductora plateada SPI# 05001-AB como ánodo:

### Configuración ITO/mB/Ag

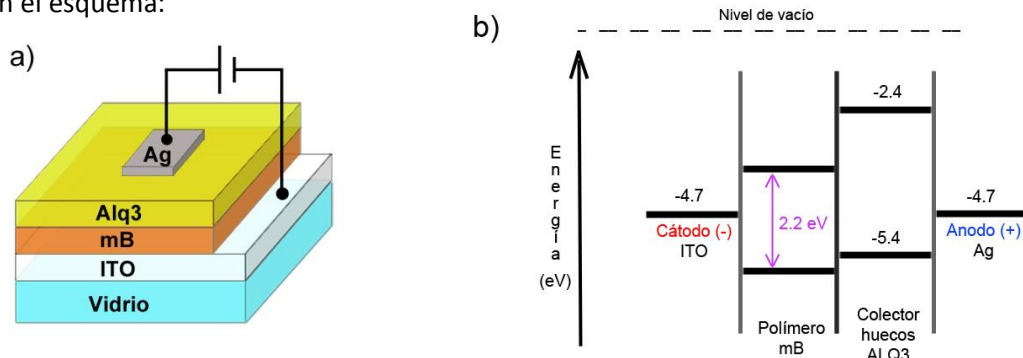
Se utilizó la capa de ITO como cátodo, para la capa activa el polímero poli meta benzoato (mB) y plata como ánodo, tal como se muestra en el esquema:



**Figura 47. a) Esquema de la arquitectura utilizada en la configuración y b) esquema de niveles de energía de la celda OPV construida.**

### Configuración ITO/mB:Alq3/Ag

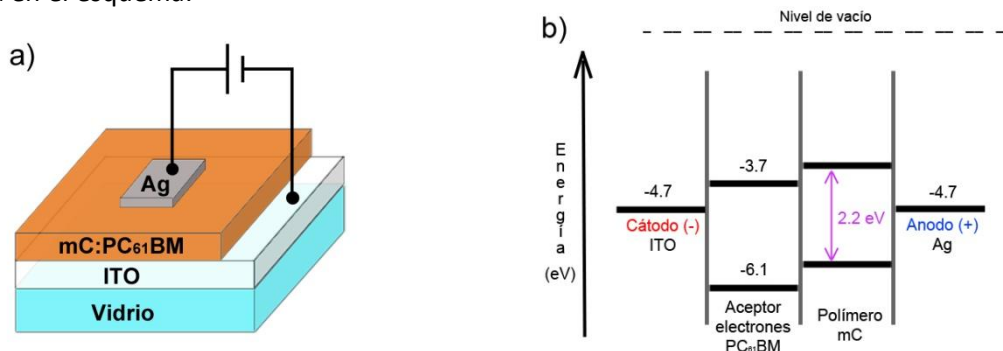
Se utilizó la capa de ITO como cátodo, para la capa activa la heterounión de bicapas del polímero poli meta benzoato (mB) como donador de electrones y Alq3, adquirido en Sigma Aldrich México, como colector de huecos, depositada por evaporación al vacío sobre la película polimérica, tal como se muestra en el esquema:



**Figura 48. a) Esquema de la arquitectura utilizada en la configuración y b) esquema de niveles de energía de la celda OPV propuesta.**

### Configuración ITO/mC:PC<sub>61</sub>BM/Ag

Se utilizó la capa de ITO como cátodo, para la capa activa una mezcla en heterounión de volumen (BHJ) del polímero poli meta cinamato (mC) como donador de electrones y el fullereno PC<sub>61</sub>BM, adquirido en Sigma Aldrich México, como aceptor de electrones y plata como ánodo, tal como se muestra en el esquema:



**Figura 49. a) Esquema de la arquitectura utilizada en la configuración y b) esquema de niveles de energía de la celda OPV propuesta.**

La capa activa de mC:PC<sub>61</sub>BM se compone de una proporción en masa de 9:1, se utilizó esta proporción tan baja de fullereno, a pesar de tener una buena solubilidad, porque se disponía de muy poco material, sin embargo en trabajos donde se utiliza una configuración similar (fullereno como aceptor electrónico) las proporciones utilizadas, con buenos resultados, varían desde 1:1, hasta 1:3 [21, p.36], [23, p.22,29], [24, p. 60].

#### Configuración ITO/mC:PC<sub>61</sub>BM:Alq3/Ag

Se utilizó la capa de ITO como cátodo, para la capa activa una mezcla en heterounión de volumen (BHJ) del polímero poli meta cinamato (mC) como donador de electrones, el fullereno PC<sub>61</sub>BM como aceptor de electrones, Alq3 como colector de huecos y plata como ánodo, en proporción 9:1:1 respectivamente, tal como se muestra en el esquema:

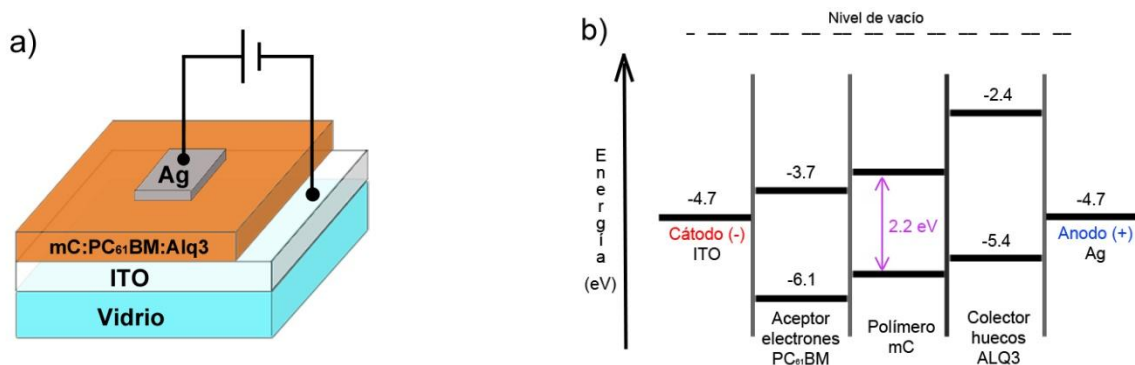


Figura 50. a) Esquema de la arquitectura utilizada en la configuración y b) esquema de niveles de energía de la celda OPV propuesta.

#### Configuración ITO/mC:Alq3/Ag

Se utilizó la capa de ITO como cátodo, para la capa activa una mezcla en heterounión de volumen (BHJ) del polímero poli meta cinamato (mC) como donador de electrones y Alq3 como colector de huecos, plata como ánodo, tal como se muestra en el esquema:

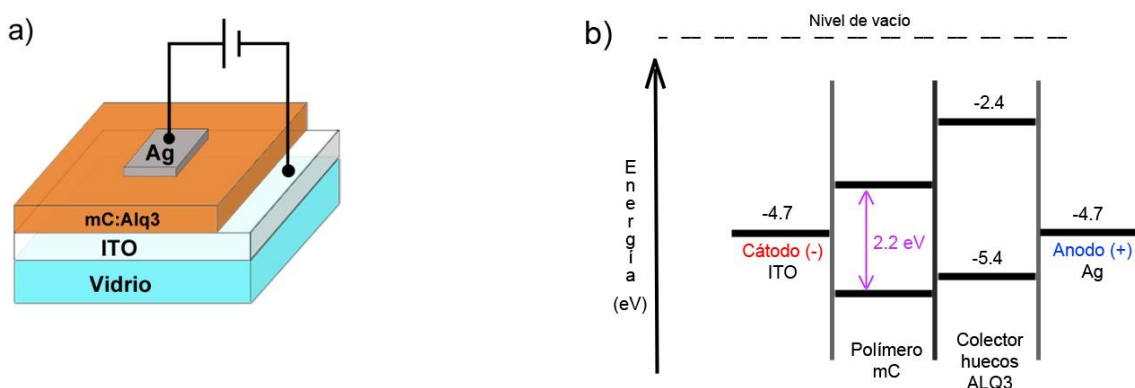


Figura 51. a) Esquema de la arquitectura utilizada en la configuración y b) esquema de niveles de energía de la celda OPV propuesta.



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espesores de capa activa

En seguida se muestran los espesores medidos para las distintas configuraciones de capa activa. Los espesores medidos están cercanos a los 100 [nm], así que los parámetros utilizados para la deposición por spin coating son los adecuados, salvo en el caso de la mezcla de mC:PC<sub>61</sub>BM:Alq3, por lo que esta mezcla no es recomendable además de que hay mayor probabilidad de discontinuidades y recombinación entre electrones y huecos.

Capa activa	Espesor aproximado [nm]	Rugosidad aproximada [nm]
mB	100	-
mC:PC <sub>61</sub> BM	124	73
mC:PC <sub>61</sub> BM:Alq3	492	84
mC:Alq3	157	66

Ahora se presentan los resultados obtenidos de absorción para las diferentes configuraciones de capa activa y el correspondiente gap calculado mediante el modelo Tauc, suponiendo que el polímero es un semiconductor de banda directa debido a su capacidad de absorción como película delgada.

### Polimetabenoato (mB)

#### Absorción UV-vis

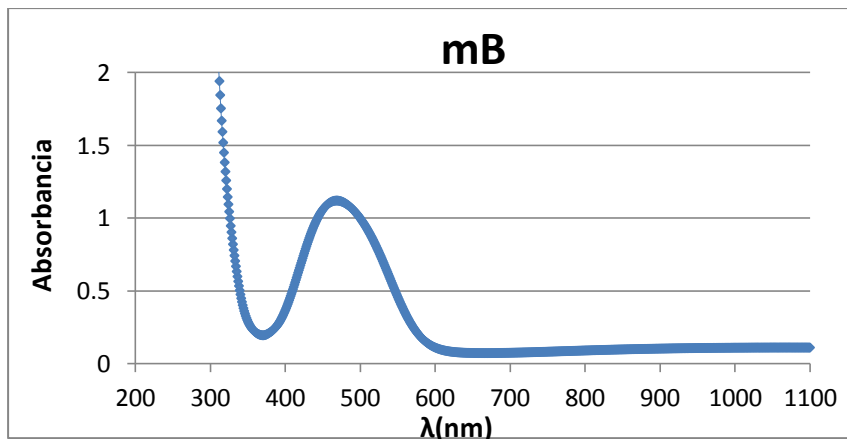


Figura 52. Gráfica de los resultados obtenidos para la absorción del mB con el máximo de absorción de 1.12 a 468 [nm].

#### Gap

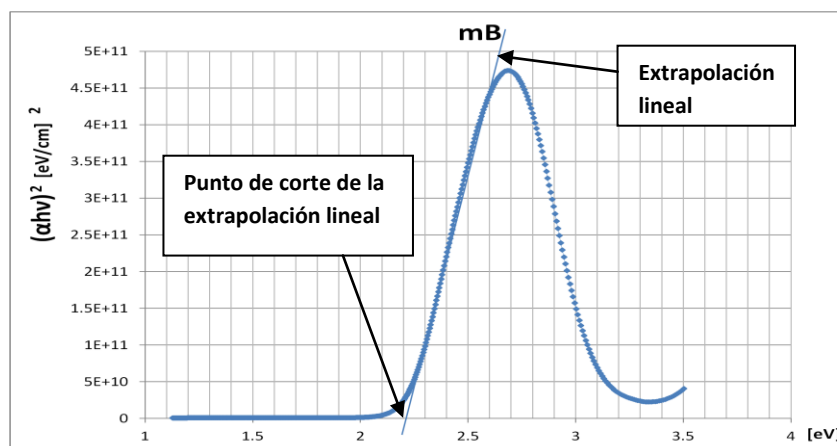


Figura 53. Gráfica del gap calculado mediante el modelo de Tauc, gap aproximado: 2.22 [eV].

## Polimetacrinamato (mC)

### Absorción UV-vis

Se prepararon 3 muestras (A,B,C) para su comparación:

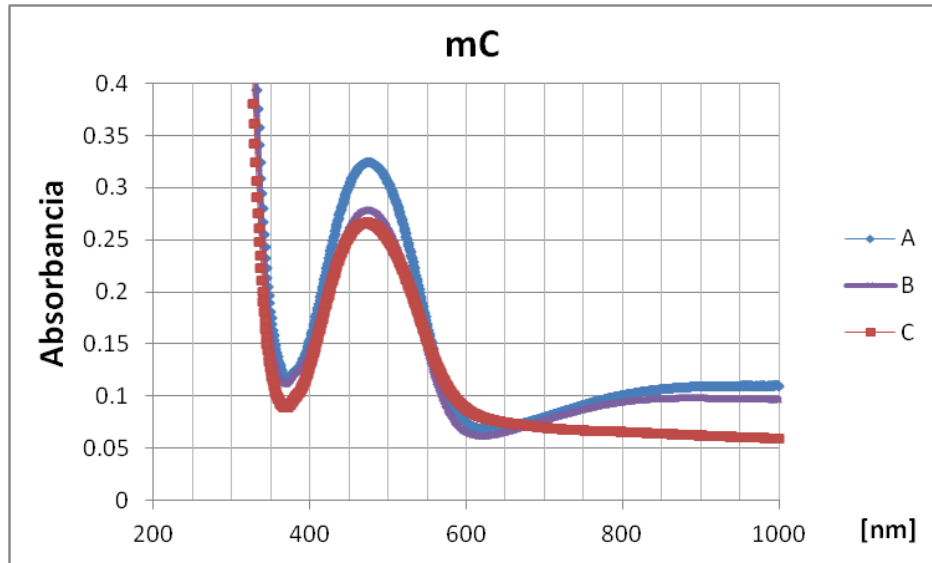


Figura 54. Gráfica de los resultados obtenidos para la absorción del mC con el máximo de absorción a 475 [nm].

### Gap

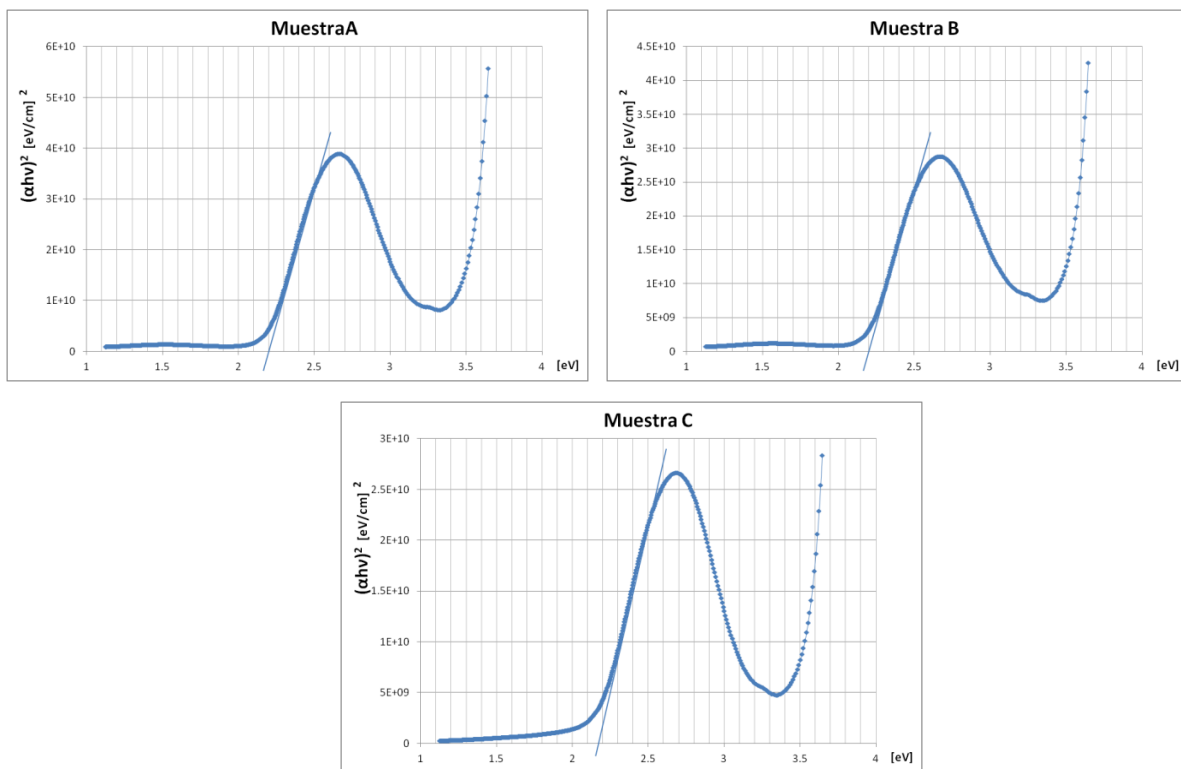


Figura 55. Gráfica del gap calculado mediante el modelo de Tauc, gap aproximado: 2.22 [eV].

## Polimetacinato (mC) + PC<sub>61</sub>BM

### Absorción UV-vis

Se prepararon 3 muestras (D,E,F) para su comparación:

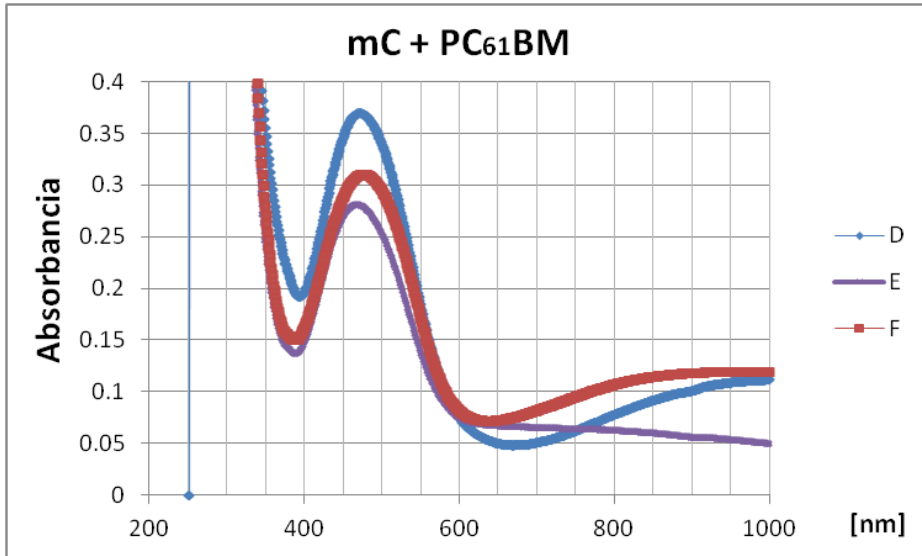


Figura 56. Gráfica de los resultados obtenidos para la absorción del mC+PC<sub>61</sub>BM con el máximo de absorción a 472 [nm].

### Gap

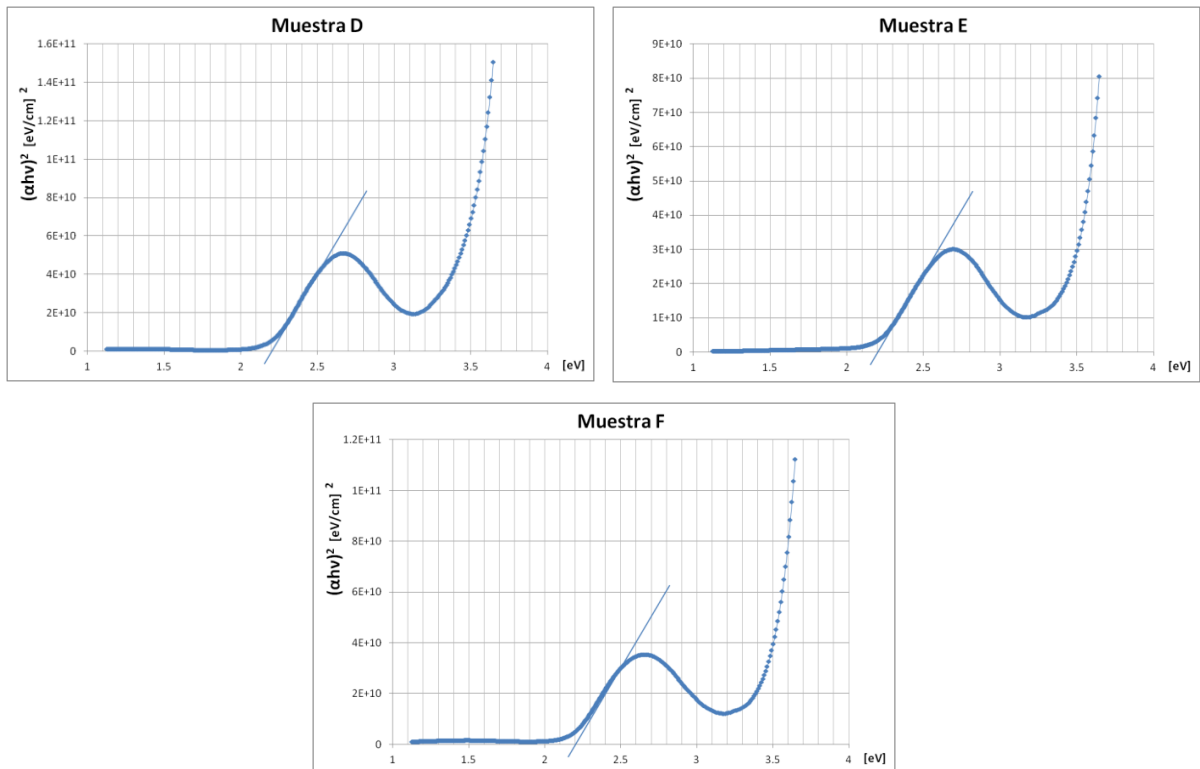


Figura 57. Gráfica del gap calculado mediante el modelo de Tauc, gap aproximado: 2.22 [eV].

## Polimetacrinamato (mC) + PC<sub>61</sub>BM + Alq3

### Absorción UV-vis

Se preparó 1 muestra (G):

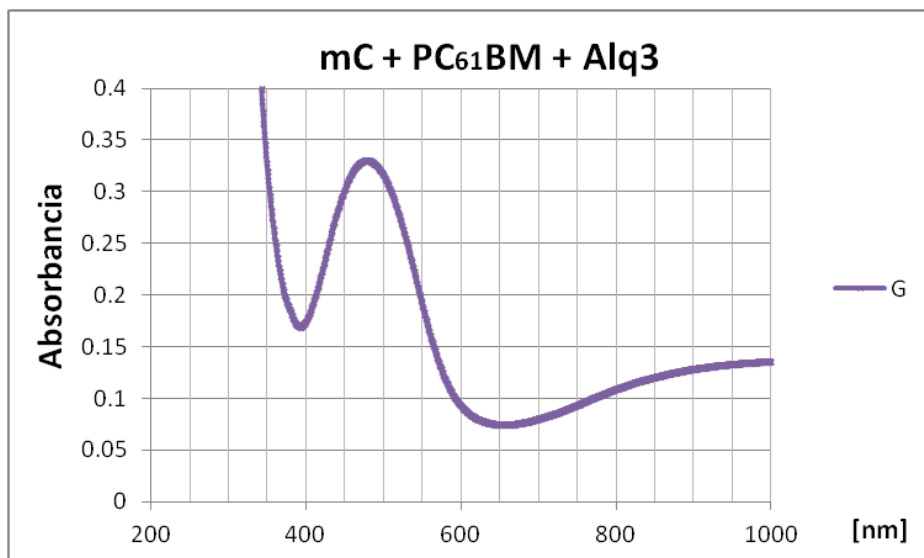


Figura 58. Gráfica de los resultados obtenidos para la absorción del mC+PC<sub>61</sub>BM+Alq3 con el máximo de absorción a 480 [nm].

### Gap

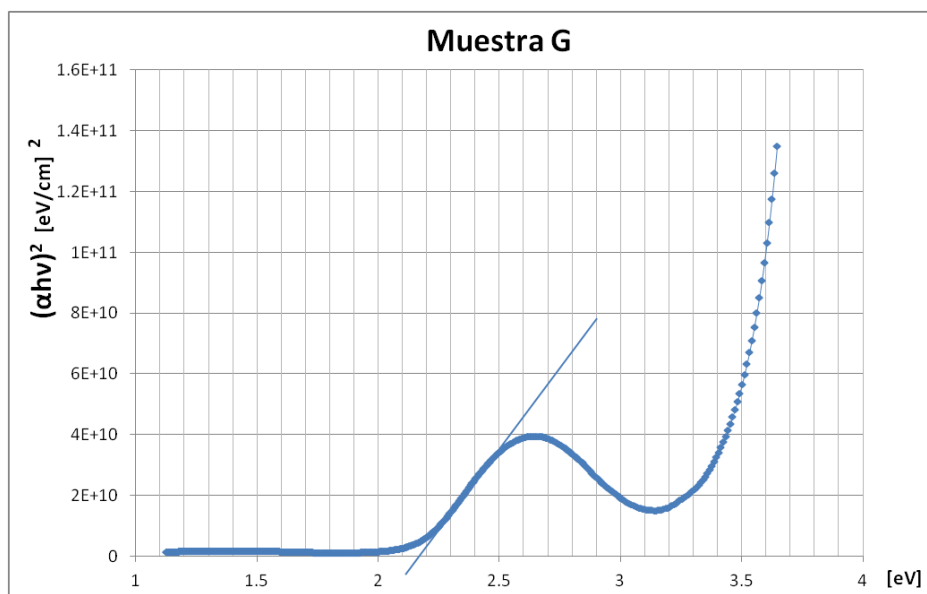


Figura 59. Gráfica del gap calculado mediante el modelo de Tauc, gap aproximado: 2.17 [eV].

Los máximos de absorción de las capas activas así como sus respectivos gap son muy cercanos, la adición de fullereno y/o Alq3 al polímero no modifica sustancialmente el espectro de absorción posiblemente debido a la poca cantidad de fullereno y Alq3 añadidos. La capa activa de mB presenta una mayor absorción mientras que el mC y sus mezclas con el fullereno PC<sub>61</sub>BM y Alq3 registran una menor absorción aunque los máximos de absorción del mC y sus mezclas presentan un ligero desplazamiento batocrómico. La absorción en la región visible de todas las configuraciones se concentra en una franja relativamente estrecha entre los 400 y 550 [nm] aproximadamente, lo cual se refleja en el gap promedio de aproximadamente 2.2 [eV] que aunque se encuentra en el rango de gap típico de polímeros semiconductores (1 a 4 eV), es mayor que el de un polímero ideal para estas aplicaciones (1.4 a 1.5 eV).

### Caracterización eléctrica

Las siguientes tablas muestran los valores obtenidos para las diferentes configuraciones de capa activa.

#### Polimetabenzoato (mB)

Muestra	Resistividad [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Tipo de dopado	Densidad de carga [ $/\text{cm}^3$ ]	Movilidad [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Corriente aplicada [A]
1	$8.51 \times 10^4$	Huecos	$7.56 \times 10^{11}$	96.9	$1 \times 10^{-9}$
2	$2.35 \times 10^4$	Electrones	$4.34 \times 10^{11}$	611	$1 \times 10^{-9}$

#### Polimetacnamato (mC) + PC<sub>61</sub>BM

Muestra	Resistividad [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Tipo de dopado	Densidad de carga [ $/\text{cm}^3$ ]	Movilidad [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Corriente aplicada [A]
1	$9.44 \times 10^4$	Electrones	$3.98 \times 10^{13}$	1.66	$1 \times 10^{-9}$
2	$1.03 \times 10^5$	Electrones	$3.91 \times 10^{11}$	155	$1 \times 10^{-9}$

#### Polimetacnamato (mC) + Alq3

Muestra	Resistividad [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Tipo de dopado	Densidad de carga [ $/\text{cm}^3$ ]	Movilidad [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Corriente aplicada [A]
1	$9.82 \times 10^4$	Huecos	$1.44 \times 10^{12}$	44	$1 \times 10^{-9}$
2	$1.38 \times 10^5$	Huecos	$2.49 \times 10^{12}$	18	$1 \times 10^{-9}$

#### Polimetacnamato (mC) + PC<sub>61</sub>BM + Alq3

Muestra	Resistividad [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Tipo de dopado	Densidad de carga [ $/\text{cm}^3$ ]	Movilidad [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Corriente aplicada [A]
1	$8.65 \times 10^4$	Electrones	$2.17 \times 10^{12}$	33.2	$5 \times 10^{-9}$
3	$1.72 \times 10^6$	Huecos	$2.56 \times 10^{12}$	1.41	$5 \times 10^{-9}$

La resistividad de las diferentes capas activas se encuentra en el orden de magnitud de  $10^4$  y mayores, órdenes de magnitud que tienen los materiales semiconductores pero cerca de órdenes de magnitud de los aislantes. La resistividad de la mezcla mC:PC<sub>61</sub>BM:Alq3 presenta una mayor resistividad y menor movilidad lo que podría ser un reflejo de la recombinación de electrones y huecos debido al mayor espesor de esta capa activa. Mientras que las movilidades de electrones y huecos son, en general, superiores a lo reportado para estos materiales orgánicos ( $10^{-2}$  cm<sup>2</sup> /Vs y  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup> /Vs), destacando la movilidad del polimetabenzato (mB) que es ligeramente superior a las otras muestras.

### **Eficiencia**



**Figura 60. Equipo de simulación solar Oriel I-V test station (Newport).**

Los resultados de la caracterización electro-óptica para las diferentes configuraciones de celdas OPV se muestran a continuación:

Configuración	V <sub>OC</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA)	P <sub>max</sub> (mW)	FF	η
ITO/mB/Ag (película más gruesa)	692.1	0	0	-	-
	690.8	0	0	-	-
ITO/mB:Alq3/Ag	993.5	0	3x10 <sup>-7</sup>	-	-
ITO/mB/Ag	408.1	0	0	-	-
	522.6	0	0	-	-
ITO/mB/Ag (polímero orientado)	784.8	0	0	-	-
	726.8	0	0	-	-
ITO/mC:PC <sub>61</sub> BM/Ag	0.346	0.00331	0	-	-
	0.247	0.00561	0	-	-
ITO/mC:PC <sub>61</sub> BM:Alq3/Ag	0.247	0.00273	0	-	-
	0.407	0.00335	0	-	-
ITO/mC:Alq3/Ag	598.4	0.00366	8.9x10 <sup>-7</sup>	4.06x10 <sup>-7</sup>	0
	0.246	0.00507	0	-	-

Según el gap encontrado de 2.2 [eV] y el relativamente estrecho espectro de absorción, la generación de carga es baja, que aunado a la alta resistividad se refleja en muy bajas densidades de corriente J<sub>SC</sub>. También puede deberse a la poca cantidad de fullereno y Alq3 utilizado que no permite a la suficiente cantidad de electrones disociarse completamente del enlace excitónico, esto es, que la razón de peso molecular donador/aceptor de la capa activa no es la adecuada, obteniendo densidades de corriente similares a otros trabajos donde se utilizó escasamente el fullereno como aceptor electrónico [21, p.33]. Es entonces que una capa activa compuesta solamente del polímero mB o mC no es suficiente para generar corriente eléctrica perceptible.

La buena movilidad tanto de electrones y huecos (μ>1 cm<sup>2</sup>/Vs) permite a las pocas cargas generadas no recombinarse y alcancen sus respectivos electrodos, parte de ello se refleja en los valores de V<sub>OC</sub> obtenidos.

Los dispositivos cuya configuración es ITO/mB:Alq3/Ag e ITO/mC:Alq3/Ag los cuales tienen Alq3 como colector de huecos tuvieron un desempeño ligeramente mayor.

Conociendo los valores de V<sub>OC</sub> de las configuraciones es posible calcular el valor ideal de los niveles energéticos HOMO y LUMO teóricos del polímero:

#### Configuración ITO/mB:Alq3/Ag

$$V_{OC,max} = \frac{LUMO_{aceptor} - HOMO_{donador}}{q}$$

$$0.993 V = \frac{LUMO_{mB} - (-5.4eV)(1.6x10^{-19}J/eV)}{1.6x10^{-19}C}$$

$$LUMO_{mB} = -4.4[eV]$$

$$HOMO_{mB} = -6.6[eV]$$

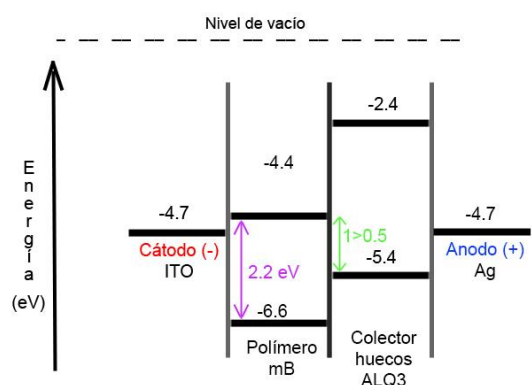


Figura 61. Esquema de niveles de energía con los niveles energéticos HOMO y LUMO calculados del polímero para la configuración de capa activa ITO/mB:Alq3/Ag.

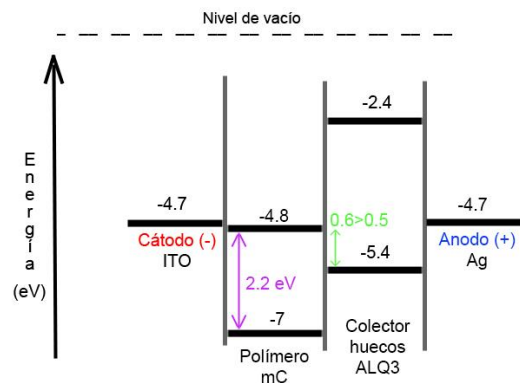
### Configuración ITO/mC:Alq3/Ag

$$V_{OC,max} = \frac{LUMO_{aceptor} - HOMO_{donador}}{q}$$

$$0.598 V = \frac{LUMO_{mC} - (-5.4eV)(1.6 \times 10^{-19} J/eV)}{1.6 \times 10^{-19} C}$$

$$LUMO_{mC} = -4.8[eV]$$

$$HOMO_{mC} = -7[eV]$$



**Figura 62. Esquema de niveles de energía con los niveles energéticos HOMO y LUMO calculados del polímero para la configuración de capa activa ITO/mC:Alq3/Ag.**

Según estos valores de HOMO y LUMO de los polímeros,  $\Delta E$  es muy superior al valor mínimo requerido para romper el enlace excitónico y por ser tan grande hay pérdida de energía lo que sugiere que el arreglo no es el más eficiente, mientras que la función de trabajo del cátodo de ITO se acerca al nivel LUMO del polímero por lo que podría estarse formando un contacto óhmico, no así para el caso del ánodo de plata.

La diferencia de potencial entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor (1 y 0.6 eV) es menor que la diferencia de potencial del enlace excitónico, (el gap del material de 2.2eV menos la energía del enlace que es de 0.3 a 0.5 eV) por lo que la transferencia electrónica es un proceso energéticamente favorable.

Las escasas densidades de corriente obtenidas no posibilitaron obtener algún valor para FF ni para la eficiencia  $\eta$ , estos valores de FF confirman la alta resistencia en serie de las configuraciones debido a la baja separación y transporte de las cargas fotogeneradas.



## 7. CONCLUSIONES

Los polímeros analizados polimetabenzoato (mB) y polimetacnamato (mC) son materiales semiconductores que aunque presentaron respuesta fotoeléctrica, lo hicieron en una región de absorción que aprovecha solo una franja de la zona de máxima radiación solar lo que dificultó la fotogeneración de portadores de carga, además la relación entre la cantidad de material donador y aceptor de la capa activa pudo influir en la reducida generación de corriente eléctrica y nula eficiencia. Por lo que se tendrán que analizar en futuros trabajos los resultados obtenidos con una relación mayor entre el donador polimérico y el aceptor de fullereno, experimento que no pudo realizarse en la presente obra debido a la escasez del material.

Aun así, son prometedores para aplicaciones en celdas OPV debido al control que se puede tener sobre las características durante su fabricación, la fácil procesabilidad y deposición como películas delgadas en sustratos de vidrio con electrodo de ITO, es así que la absorción de estos materiales puede desplazarse batocrómicamente mediante rediseño químico para una mejor coincidencia con el espectro solar, además de que su estructura química puede ser ordenada mediante el procedimiento de poling y entrecruzada con luz UV favoreciendo sus propiedades eléctricas y mecánicas. Incorporar el uso de agua desionizada durante la limpieza de los sustratos, y utilizar un gas inerte y puro como el nitrógeno para su secado y de ser posible, limpiar con UV/ozono para eliminar cualquier rastro de material orgánico de su superficie también mejorará el rendimiento del dispositivo.

Aunque se estimó el gap de los polímeros mediante el método de Tauc y los niveles HOMO Y LUMO mediante valores teóricos basados en  $V_{oc}$ , es recomendable confirmar los valores de estos niveles energéticos mediante métodos experimentales como la voltamperometría cíclica, conocer con exactitud estos valores permitirá un óptimo diseño de la arquitectura de la celda OPV, los componentes de la capa activa para la eficiente disociación excitónica en las interfaces donador/aceptor, empleando capas intermedias ETL y HTL que mejoren la extracción de portadores de carga y la alineación de sus niveles de energía HOMO y LUMO con la función de trabajo de los electrodos formando contactos óhmicos.

Como el transporte de cargas depende también del campo eléctrico formado por la diferencia de función de trabajo de los electrodos, es necesario utilizar electrodos cuya diferencia sea máxima, ya que se utiliza ITO como cátodo con una función de trabajo de 4.7 [eV] y como ánodo plata, también con 4.7 [eV], pueden utilizarse cátodos con una función de trabajo superior, por ejemplo, elementos conductores como Au (5.1 eV), Ni (5.35 eV), etc. serían electrodos más adecuados para los materiales utilizados, los cuales generarían un campo eléctrico interno mayor además de formar contacto óhmico con el nivel HOMO de Alq3 (5.4 eV) utilizado como colector de huecos. De la misma forma es aconsejable reducir la función de trabajo del ITO mediante la inserción de una capa interfacial (ETL), la cual puede ser PFN, ZnO, TiO<sub>x</sub>. Todo lo anterior para que la transferencia de carga sea un proceso energéticamente favorable desde un punto de vista teórico.

Además, un estudio detallado sobre la morfología superficial de las capas, por ejemplo mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), ayudará a entender cómo influye esta característica en la generación y transporte de carga.

El enfoque de trabajo multidisciplinario, e interinstitucional seguirá permitiendo la búsqueda eficiente de mas materiales para las diferentes capas que conformen la celda así como su caracterización y examen para su posible uso en dispositivos fotovoltaicos OPV.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Barbosa-García, Oracio, Maldonado, José Luis, Ramos-Ortiz, Gabriel, Rodríguez, Mario, Pérez-Gutiérrez, Enrique, Meneses-Nava, Marco A., Pichardo, Juan Luis, Ornelas, Nancy, López de Alba, Pedro Luis, *Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable*, Acta Universitaria, vol. 22, no. 5, julio-agosto, 2012, pp. 36-48 Universidad de Guanajuato Guanajuato, México.
- 2.- Kippelen, B., & Brédas, J.-L. (2009). Organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 2(3), 252.
- 3.- Jager Klaus, Isabella O., Smets A. H. M., Swaaij R. A. C. M. M. van, & Zeman, M. (2014). Solar energy, fundamentals, technology and systems. Delf University of Technology, 2014.
- 4.- Marín Pérez María del Carmen. *Polímeros semiconductores  $\pi$ -conjugados con unidades aceptoras y dadoras de electrones de interés en células fotovoltaicas. Estudio teórico de su estructura molecular y propiedades optoelectrónicas*. Trabajo fin de grado, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, julio 2014.
- 5.- Wallace C.H. Choy. *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics*. Springer-Verlag London Publisher, London 2013.
- 6.- *Macromolecules* 2012, 45, 607-632.
- 7.- Pérez Martínez Ana Laura. *Estudio de propiedades ópticas no lineales de segundo orden de compuestos poliméricos*. Tesis de doctorado, Programa de maestría y doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, 2010.
- 8.- Callister, William D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Ed. Limusa-Wiley, México, 2009.
- 9.- Alba Jiménez Pagán. *Fabricación de células solares orgánicas en arquitectura invertida*. Trabajo fin de máster, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial, Universidad Politécnica de Cartagena, 2015.
- 10.- Van der Pauw L. J., A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, *Philips Technical Review* 20, (1958), 220—224.
- 11.- L.G. Wade, Jr. *Química orgánica, séptima edición*. Pearson Educación, México, 2011.
- 12.- Cardona Ramírez Dagoberto. *Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de óxido de bismuto férrico*. Tesis para optar por el grado de doctor en ciencia e ingeniería de materiales. Posgrado en ciencia e ingeniería de materiales, UNAM, 2014.
- 13.- Solano Mazo Cristian Adolfo. *Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de TiOx con impurezas de Zn y V*. Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Magister en Física Aplicada, Universidad del Norte, División de Ciencias Básicas, Maestría en Física Aplicada, Barranquilla Colombia, 2016.
- 14.- Viezbicke, Brian D., Patel, Shane, Davis, Benjamin E. & Birnie, Dunbar P. (2015). *Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System*. *Physica Status Solidi, B* 252(8), 1700-1710.
- 15.- Wildi, Theodore. *Máquinas eléctricas y sistemas de potencia, sexta edición*. Pearson Educación, México, 2007.
16. Motor eléctrico Universal. Constitución, funcionamiento, velocidad. <https://unicrom.com/motor-universal-funcionamiento-velocidad/>
17. Sigma-Aldrich. Indium tin oxide coated glass slide, square surface resistivity 8-12  $\Omega$ /sq, SKU: (703192). <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/703192?lang=es&region=MX>

- 18.-** Sánchez Juárez Aramis Azuri. *Fabricación y caracterización de películas delgadas orgánicas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos*. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias en la especialidad de óptica. Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, BUAP, Puebla, 2013.
- 19.-** Arias Pardilla Joaquín. *Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*. Memoria presentada para aspirar al grado de doctor, Universidad de Alicante, programa de Ciencias de los Materiales, 2007.
- 20.-** Campoy Quiles, M. *Células solares basadas en plásticos semiconductores*. *Revista española de física*, Norteamérica, 28, mayo 2014.
- 21.-** Salinas Torres José Francisco. *Fabricación y estudio de celdas fotovoltaicas basadas en polímeros y moléculas orgánicas*. Tesis para obtener el grado de maestro en Ciencias (Óptica). Centro de Investigación en Óptica A.C. León, Guanajuato, agosto 2009.
- 22.-** Torres Mendieta Rafael Omar. *Síntesis y caracterización del índice de refracción no lineal y coeficiente de absorción no lineal en puntos cuánticos de ZnO*. Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias (óptica). Centro de Investigación en Óptica A.C. León, Guanajuato, agosto 2013.
- 23.-** Cruz Tlacuapa Israel. *Fabricación y caracterización óptica y eléctrica de una celda solar orgánica utilizando el compuesto semiconductor P3HT:PCBM*. Tesis para obtener el título en licenciatura en ingeniería en electrónica y telecomunicaciones. Instituto de Ciencias Básicas e ingeniería, Universidad Autónoma del estado de Hidalgo. Mineral de la Reforma, Hidalgo 2018.
- 24.-** Ramírez Como Magaly. *Fabricación, estudio, modelado y análisis de estabilidad – degradación en celdas solares de materiales poliméricos y molécula pequeña*. Tesis para obtener el grado de doctora en ciencias en la especialidad de ingeniería eléctrica. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Zacatenco. Ciudad de México, noviembre 2020.
- 25.-** T.H. Lai, S.W. Tsang, J.R. Manders, S. Chen, F. So, Properties of interlayer for organic photovoltaics, *Mater. Today*. 16 (2013) 424–432.
- 26.-** Albarrán Preza Esthela. *Síntesis, caracterización y medición de la constante dieléctrica de polidiacetilenos con compuestos azobenceno*. Tesis para obtener el título de Químico. Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Edo. de México, Abril 2013.
- 27.-** Dr. Arián Espinosa Roa. *Curso: Materiales Orgánicos para OPVs*. Centro de Investigaciones en Óptica A. C. Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia, División de Fotónica, Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), mayo 2014.
- 28.-** Química orgánica. [www.quimicaorganica.net](http://www.quimicaorganica.net)  
<https://www.quimicaorganica.net/espectros-visible-ultravioleta-de-dieno-conjugado.html>
- 29.-** F. Herrmann and P. Würfel. *The semiconductor diode as a rectifier, a light source, and a solar cell: A simple explanation*. : *American Journal of Physics* 74, 591 (2006).
- 30.-** Solar Simulation – Newport ORIEL PRODUCT TRAINING.  
[https://www.newport.com/medias/sys\\_master/images/images/h9c/hea/8797264445470/Solar-Simulation.pdf](https://www.newport.com/medias/sys_master/images/images/h9c/hea/8797264445470/Solar-Simulation.pdf)
- 31.-** Brown Theodore L., y cols. *Química. La ciencia central, novena edición*. Pearson Educación, México, 2004.
- 32.-** García López Rafaela. *Estudio computacional de transferencia electrónica intramolecular en tríadas conjugadas ferroceno-puente-aceptor*. Tesis doctoral para optar al grado de Doctora en Química Orgánica. Departamento de Química Orgánica Grupo de "Materiales Moleculares Multifuncionales:

síntesis, estudio y computación". Facultad de Química, Universidad de Murcia. 2015.

**33.-** Donald A. Neamen. *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles, Fourth Edition*. McGraw-Hill, 2012.