



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

**FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE POLIESTIRENO
EN LAS PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE LA CAPA
ACTIVA EN CELDAS SOLARES”**

TESIS

PRESENTADA POR:

**INGENIERO AMBIENTAL
AURORA AZHAREL MATÍAS VELÁZQUEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERÍA
OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2018

“Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen de Grado y hubiere sido aprobado por el sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitida en él ”

AGRADECIMIENTOS

- Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo, patrocinio, por brindar los recursos necesarios para la realización de los estudios de posgrado y para la conclusión exitosa de la presente investigación.
- Agradezco al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN), por las facilidades prestadas para la elaboración de la presente investigación.

RESUMEN

Entre las energías renovables se considera al sol como la fuente más importante, por lo tanto a partir de esta fuente se han desarrollado tecnologías que buscan el aprovechamiento del efecto fotovoltaico como las celdas solares; en la actualidad las celdas solares de silicio son las que dominan el mercado, sin embargo el costo para su fabricación es considerado alto. Consecuentemente se ha optado por crear nuevas tecnologías con materiales de menor costo, como las celdas solares orgánicas (OSC por sus siglas en inglés) debido a su bajo costo, fácil fabricación, peso ligero y flexibilidad. Durante su desarrollo se han realizado en las OSC diversas investigaciones con distintos materiales orgánicos y configuraciones con la finalidad de obtener eficiencias altas y tiempo de vida largos que puedan competir con las celdas de silicio.

La mayoría de las investigaciones se enfocan en el estudio de la capa activa de las OSC responsable de la absorción de la luz y la producción de portadores de carga. El material más utilizado como aceptor de electrones es el PCBM (6,6-Fenil C61-Éster Metílico Ácido Butírico) y como donador de electrones el P3HT (Poli(3-hexiltiofeno)), esto debido a su alto grado de cristalinidad, movilidad de huecos razonablemente alta, borde de absorción alrededor de 650 nm y separación de banda electrónica adecuada que favorecen una transferencia eficiente de carga garantizando estabilidad en las OSC y mejores eficiencias, motivo por el cual se considera esta estructura para la presente investigación.

Para mejorar el desempeño de las OSCs se han abordado diversas estrategias entre las cuales está la mejora en el ordenamiento cristalino de la mezcla de los semiconductores orgánicos. En particular para el sistema de nuestro interés P3HT:PCBM, se han añadido nanopartículas, agentes estructurantes y se han variado los tratamientos térmicos.

Esta investigación tiene como objetivo estudiar el efecto de la adición de poliestireno (PS) en la capa activa de P3HT:PCBM. Para este propósito se establece una metodología adecuada para la mezcla P3HT:PCBM:PS obteniéndose capas de espesor aproximado de 200 nm. Mediante la caracterización de las películas fue

posible obtener las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Al aplicar tratamientos térmicos a 210 y 250 °C se logra la remoción del PS, obteniéndose morfologías con cavidades redondas para las concentraciones 2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3. Consideramos que estas cavidades de cientos de nanómetros de diámetro son las responsables de la mejora de la absorbancia óptica para estas muestras.

Los resultados de este estudio sugieren que la configuración de heterounión de volumen de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:2, es la más apropiada para su aplicación en OSC porque de manera ideal genera las mayores densidades de fotocorriente.

ABSTRACT

Among the renewable energies, the Sun is the most important source, therefore from this source technologies have been developed to take advantage of the photovoltaic effect such as solar cells. Nowadays, silicon solar cells dominate the market. However, due to the high cost of production, it has opted to create new technologies with lower cost materials, such as organic solar cells (OSC) owing to their advantages of low-cost, easy fabrication, light weight, and, flexibility. During its development, several investigations with different organic materials and configurations have been carried out to obtain high efficiency and long lifetime that can compete with the silicon cells.

Much research has been focused on the study of the active layer of OSC responsible for the light absorption and the production of charge carriers. The material most commonly used as an electron acceptor is PCBM (6,6-Phenyl C₆₁ Butyric Acid Methyl Ester) and as electron donor P3HT (Poly(3-hexylthiophene)), this due to its high degree of crystallinity, high hole mobility, absorption edge around 650 nm and suitable electronic band gap favoring efficient charge transfer to ensure stability in OSC and better efficiencies. For these reasons P3HT:PCBM is considered for the present investigation.

To improve the performance of OSC's, several strategies have been addressed. In particular for the system of our interest P3HT:PCBM, nanoparticles, structuring agents have been added and thermal annealing has been varied. This work aims to study the effect of the addition of polystyrene (PS) on films of P3HT:PCBM. For this purpose, a methodology is established for the P3HT:PCBM:PS mixture, obtaining layers with a thickness of approximately 200 nm. By means of characterization of the films it was possible to obtain the structural, morphological and optical properties. When applying thermal annealing at 210 and 250 °C, the PS is removed, obtaining morphologies with round cavities for different PS concentrations. These cavities of hundreds nanometers in diameter can improve the optical absorbance for the samples.

The results of this work suggest that the bulk heterojunction configuration of P3HT:PCBM:PS with a concentration PS=2 is the best for its application in OSC because it ideally generates the highest photocurrent density.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTACIÓN	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.3. JUSTIFICACIÓN	5
1.4. HIPOTESIS	8
1.5. OBJETIVO GENERAL	8
1.6. OBJETIVOS ESPECIFICOS	8
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. ENERGÍA FOTOVOLTAICA	9
2.2. CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES	10
2.3. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS	13
2.4. ESTRUCTURA DE UNA CELDA SOLAR ORGÁNICA	14
2.5. PRINCIPIO DE OPERACIÓN DE UNA CELDA SOLAR ORGÁNICA	14
2.6. VENTAJAS DE UNA CELDA SOLAR ORGÁNICA	15
2.7. MATERIALES ORGANICOS	16
2.8. CAPA ACTIVA	21
2.9. POLIESTIRENO	22
2.10. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN	24
2.11. TÉCNICAS DE DEPÓSITO	25
2.12. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	26
CAPÍTULO 3. MARCO REFERENCIAL	33
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA	36
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	56
REFERENCIAS	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1 Características morfológicas y rugosidad superficial (S_a) para muestras crecidas con diferentes concentraciones de PS y configuraciones.	46
Tabla 5.2 Valores de band gap, densidad de fotocorriente teórica máxima y variación de densidad de fotocorriente en una celda solar orgánica de configuración heterounión de volumen con distintas concentraciones de PS y sin PS.	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1. Gráfico de eficiencia por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL).	12
Fig. 2.2 a) Arquitecturas de dispositivos esquemáticos de OSC convencional e invertido de unión simple/tándem. ALL: capa interfaz del ánodo; CIL: capa interfaz del cátodo; ICL: capa de interconexión.	14
Fig. 2.3 Dibujo esquemático de una celda solar orgánica con estructura bicapa.	15
Fig. 2.4 Niveles de energía HOMO y LUMO de un semiconductor orgánico.	17
Fig. 2.5 Estructura química de a) PCBM y b) P3HT.	19
Fig. 2.6 Estructura molecular de P3HT regiorandom (RRa-P3HT) y P3HT regioregular (RR-P3HT).	20
Fig. 2.7 Esquema de celdas solares orgánicas de heterounión de bicapa y volumen.	21
Fig. 2.8 Estructura química del poliestireno hidroximetil.	23
Fig. 2.9 Procedimiento de sol-gel y sus productos.	24
Fig. 2.10 Esquema principal de preparación de películas por Spin-coating (Wang & Wang, 2014).	25
Fig. 2.11 Rayos X golpeando a una red cristalina de un cristal formando el ángulo θ con un conjunto de planos con espaciado interplanar d (Rigaku 2018).	27
Fig. 2.12 Muestra del difractograma de rayos X (Newell 2010).	27
Fig. 2.13 Diagrama esquemático de AFM.	29
Fig. 4.1 Vidrio Corning 1737 Aluminosilicate Glass de 25 x 25 x 0.7 mm.	36
Fig. 4.2 Poly (3-hexythiophene-2, 5-dyil) regiorandom, [6, 6]-Phenyl C_{61} butyric acid methyl ester 99.5% y (Hydroxymethyl) polystyrene 200-500 Mesh.	36
Fig. 4.3 Procedimiento para la fabricación de una película con estructura de heterounión de volumen.	37
Fig. 4.4 Procedimiento para la fabricación de la capa activa en configuración bicapa.	38
Fig. 4.5 Películas fabricadas con cada configuración, a) Película de P3HT:PCBM concentración 2:1 a 210 °C, b) Película de P3HT:PCBM:PS concentración 2:1:2 a 210 °C en heterovolumen y c) Película de P3HT:PS con PCBM en configuración bicapa a 2:2:1 a 210 °C.	39
Fig. 5.1 Difracción de rayos X para las películas P3HT:PCBM:PS a distintas concentraciones (2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3) con tratamiento térmico a 210°C y 250°C, en configuración heterounión de volumen.	40
Fig. 5.2 Morfología de una película orgánica P3HT:PCBM en configuración heterounión de volumen.	41

Fig. 5.3 Imágenes de AFM 2D y 3D para películas orgánicas de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:1, calentadas a 170, 210 y 250 °C en configuración heterounión de volumen.	42
Fig. 5.4 Imágenes de AFM 3D y 2D para películas orgánicas de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:2, calentadas a 170, 210 y 250 °C en configuración heterounión de volumen.	43
Fig. 5.5 Imágenes de AFM 2D y 3D para películas orgánicas de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:3, calentadas a 170, 210 y 250 °C en configuración heterounión de volumen.	44
Fig. 5.6 Imágenes de AFM 2D y 3D para películas orgánicas de P3HT:PS y PCBM en configuración bicapa.	45
Fig. 5.7. Capa activa de P3HT:PCBM nanoestructurada idealmente (Lee et al. 2016).	45
Fig. 5.8. Representación esquemática e imágenes de AFM de películas de P3HT:PS tomadas de la figura 1 del artículo de Vohra et al. (2012) (Vohra et al. 2012). Nótese que los dominios rojos y gris corresponden respectivamente a P3HT y PS.	47
Fig. 5.9 Propiedades ópticas de una película orgánica de P3HT:PCBM de concentración 2:1 con tratamiento térmico a 210 °C y configuración heterounión de volumen.	48
Fig. 5.10 Absorbancia de P3HT:PCBM:PS con una concentración 2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3 con tratamientos térmicos de 170, 210 y 250 °C; en configuración heterounión de volumen.	49
Fig. 5.11 Absorbancia de películas orgánicas de P3HT:PS y PCBM en configuración bicapa con una concentración 2:1:1,2:2:1 y 2:3:1.	51
Fig. 5.12 Coeficiente de absorción en función de la energía para la obtención de los valores del band gap para películas de P3HT:PCBM:PS.	54

ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de fuerza atómica
BHJ	Heterounión volumen
BL	Heterounión bicapa
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OPV	Celdas fotovoltaicas orgánicas
OSC	Celdas solares orgánicas
P3HT-RRa	Poli(3-hexiltiofeno) regiorandom
PCBM	6,6-fenil C61-ester metílico ácido butírico
PCE	Eficiencia de conversión de energía
PS	Poliestireno
RRa-P3HT	P3HT regiorandom
RR-P3HT	P3HT regioregular
Sa	Rugosidad superficial promedio
UV-vis	Espectroscopia ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTACIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

Desde la creación de las celdas solares, uno de los principales retos siempre ha sido el aumento de la eficiencia y el tiempo de vida de las celdas dando como resultado el desarrollo de diversos tipos de celdas solares, desde las más comunes como las de silicio o las más recientes como las orgánicas y de perovskita. A cada una de estas celdas se les ha cambiado su configuración y añadido diversos compuestos con la finalidad de alcanzar el objetivo deseado.

Dentro de los diversos tipos de celdas podemos encontrar las celdas solares orgánicas, las cuales se caracterizan por ser celdas amigables con el ambiente, materiales de fácil acceso y un costo menor comparado con las de silicio, sin embargo, las OSC son celdas que no pueden competir de manera comercial debido a su corto tiempo de vida y eficiencias por debajo de las de silicio o perovskita, aunque actualmente ya cuenta con una eficiencia de 11.5% (NREL 2018).

Por lo tanto, diversas investigaciones (Lim et al. 2016; Ng et al. 2014; Ghazy 2015; Kadem y Hassan 2015; Lou et al. 2011) trabajan en aumentar la vida y eficiencia de las OSC siendo uno de los enfoques principales el mejoramiento de la capa activa (Lim et al. 2016), la cual es la encargada de la absorción de luz y la generación de excitones.

Para el funcionamiento de la capa activa es necesario contar con un material donador y un aceptor de electrones que actúan como la juntura pn de una celda de silicio, los materiales más utilizados debido a sus características para la capa activa de las OSC son el P3HT y PCBM; los cuales se han utilizado en estructura de heterounión de volumen o bicapa. Los estudios específicos sobre la capa activa han incluido la implementación de diversos compuestos como nanopartículas y modificaciones en la configuración de la estructura (Lim et al. 2016).

De acuerdo con algunas investigaciones (Chen et al. 2017; Chou et al. 2011; Seeponkai et al. 2014; Butcher et al. 2016) la adición de polímeros como el poliestireno (PS) es una opción para el aumento de la eficiencia y el tiempo de vida

de una celda, sin embargo, existen muy pocos estudios que hayan implementado el poliestireno dentro de la capa activa P3HT:PCBM de las OSC, otros estudios han implementado el PS en celdas de silicio y perovskita o en conjunto con alguno de los compuestos de la capa activa obteniéndose resultados favorables como el aumento de la eficiencia y el tiempo de vida al estructurar las superficies de los materiales de estudio con el PS.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante los últimos años el aumento acelerado de la población ha generado un crecimiento en la demanda de bienes y servicios, siendo unos de los servicios más importantes la demanda de energía, necesaria para brindar una calidad de vida óptima a la población actual.

En la actualidad la principal fuente para abastecer la demanda de energía son los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas) , sin embargo, la cantidad de estos recursos no son suficientes y han generado efectos negativos al medio ambiente, el agotamiento de las fuentes de petróleo y los factores ecológicos nos ha obligado a encontrar nuevas fuentes alternas de energía con el fin de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles los cuales han ocasionado un aumento del efecto invernadero y como resultado un efecto en el calentamiento global (Mane et al. 2014).

Por lo tanto, con el fin de cumplir la demanda y generar energía amigable con el medio ambiente se ha optado por el aprovechamiento de fuentes alternas tales como la solar, eólica, geotérmica, etc., las cuales son respetuosas con el medio ambiente y generan una menor cantidad de residuos a comparación de las fuentes fósiles.

Entre los diversos tipos de energías renovables que se han desarrollado, la energía solar se puede decir que es el campeón de la energía limpia, ya que no hay otro tan abundante como el sol. La cantidad de energía solar que llega a nuestra Tierra en 1 hora equivale a la necesidad energética anual total de toda la humanidad, teniendo en cuenta tanto el calor como la electricidad. En contraste con los combustibles fósiles, la energía solar está comenzando a ser utilizado como la panacea para resolver el cambio climático o problemas de calentamiento global ya que las fuentes de energía solar pueden proporcionar electricidad sin dar lugar a dióxido de carbono y otras emisiones de gases de efecto invernadero. Por otra parte, se espera que los recursos energéticos en la Tierra estén casi agotados y la energía solar tendrá que ser la principal fuente de energía para los seres humanos en el próximo siglo y más allá (Wang 2014).

La obtención de energía mediante fuentes alternas ha permitido el desarrollo de tecnologías para la conversión de energía limpia tales como las celdas solares típicas de silicio, sin embargo esta tecnología representa altos costos para su fabricación debido a que 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 CO₂ (Barbosa García et al. 2012).

Para reducir el costo de la energía, investigadores han estado explorando materiales alternativos de recolección de luz y tecnologías tales como celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) y celdas solares orgánicas (OSC). En particular, las OSC han ganado mucha atención en la última década debido a sus ventajas tales como bajo costo, facilidad de fabricación, flexibilidad, peso ligero así como afinidad de sus propiedades (Wu 2017).

1.3. JUSTIFICACIÓN

Entre todas las energías renovables la energía solar representa la de mayor potencial de aprovechamiento al ser una fuente libre y abundante. La energía fotovoltaica es una fuente segura, limpia y competitiva que puede contribuir al crecimiento sostenible y desempeña un papel clave en el mercado mundial de electricidad, teniendo el potencial para resolver el problema energético en nuestra sociedad para las generaciones futuras (Lim et al. 2016).

Como fuente de los suministros de energía alternativos las celdas solares son las mejores opciones debido a la abundancia de la irradiación solar en la Tierra (Cucchiella et al. 2016; Lim et al. 2016; Mane et al. 2014)

En la actualidad, el 50% de la cuota del mercado en la producción fotovoltaica mundial se basa en celdas solares de silicio cristalino (Si) y la eficiencia podría alcanzar hasta 15-17% para Si policristalino y 16-18% para Si monocristalino con un espesor de alrededor de 160-240 μm . Sin embargo, las celdas de Si son caras debido al costo de los materiales y el procesamiento. Para superar este problema, los investigadores estudian nuevos materiales para la generación fotovoltaica, entre éstos se encuentran las celdas de película delgada, las orgánicas sensibilizada por colorante, las de punto cuántico, las orgánicas y las de perovskita (Lim et al. 2016; Saad et al. 2016; Tong et al. 2015).

Especialmente, las OSC's han atraído la atención en los últimos años debido a su potencial como fuente de energía renovable flexible, ligera y de bajo costo. Para fines académicos e industriales los principales objetivos son la obtención de una alta eficiencia de conversión y una buena estabilidad (Xiao et al. 2013; Cheng et al. 2016; Subianto et al. 2016).

Las celdas fotovoltaicas orgánicas más estudiadas se basan en el aceptor de electrones el PCBM y como donador de electrones el P3HT. El P3HT se ha utilizado comúnmente como material de referencia debido a su alto grado de cristalinidad, movilidad de huecos razonablemente alta (superior a $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), borde de absorción alrededor de 650 nm y separación de banda electrónica adecuada que

favorece una transferencia eficiente de carga. Además, se ha utilizado un derivado de fullereno tal como el PCBM como aceptor de electrones debido a su elevada movilidad electrónica (10^{-4} cm²/V·s) y su solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos. Este sistema P3HT:PCBM garantiza estabilidad a largo plazo y los dispositivos basados en este sistema podrían alcanzar una eficiencia de hasta 5% (Kirschner 2011; Goetzberger y Hoffman 2005; Ibrayev et al. 2016). En la estructura convencional de las celdas fotovoltaicas orgánicas, la capa orgánica activa está intercalada entre la capa de transporte de huecos (HTL) y el electrodo metálico de baja función de trabajo. Una vez que la disociación de excitones tiene lugar en la interfaz de P3HT/PCBM, los huecos se recogen en el óxido conductor transparente (TCO), normalmente es un óxido de indio estaño (ITO) u óxido de flúor estaño (FTO), mientras que los electrones se recolectan en el electrodo metálico, como por ejemplo el aluminio (Lim et al. 2016) .

Se han obtenido logros significativos en la mejora de la eficiencia de los dispositivos y continúan los esfuerzos por comprender los mecanismos de degradación y aumentar la vida de las OSCs. En estos diversos casos, la estructura de las interfaz juega un papel crucial en el desempeño del dispositivo y en determinar el origen de los efectos físicos que subyacen al comportamiento de estos sistemas (Kirschner 2011).

Para mejorar el desempeño de las OSCs se han abordado diversas estrategias entre las cuales está la mejora en el ordenamiento cristalino de la mezcla de los semiconductores orgánicos. En particular para el sistema de nuestro interés P3HT:PCBM, se han añadido nanopartículas (Ikram et al. 2015), se han variado los tratamientos térmicos (Taibi et al. 2016; Lim et al. 2016) , se han añadido poliesterenos para luego ser evaporados y así estructurar la mezcla (Zhang et al. 2016).

Reportes recientes (Xiao et al. 2013; Huang et al. 2014) han estudiado la adición de poliestireno sobre la capa activa de las OSCs, demostrando que es un material que puede mejorar la uniformidad y disminuir la humedad indeseable del sustrato lo cual puede dar una mayor eficiencia y tiempo de vida a una celda orgánica. De acuerdo

con (Xiao et al. 2013) la aplicación de una película de poliestireno sobre el sustrato de vidrio de la OSC, restaura la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y aumenta la eficiencia de conversión de energía dentro de un promedio de 10% de los valores originales para celdas de 8-15 días expuestas a una humedad relativa del 80%.

Bai et al. (2015) reporta que al añadir un pequeño porcentaje de poliestireno en la solución de PCBM se tiene una mejora en la uniformidad de la capa de transporte de electrones, y una disminución de la recombinación de los pares de electron-hueco en la capa de transporte de electrones. Estos efectos positivos llevan a mejorar el rendimiento de celdas solares de perovskita aumentando la eficiencia de 9.56% a 10.68%.

Butcher et al. (2016) detalla el impacto sobre la morfología de la película y las interacciones polímero/nanopartícula causadas por la incorporación de nanopartículas de oro (Au) recubiertas con poliestireno (Au/PS) en la película de heterojuntura P3HT: PC₆₁BM BHJ, la incorporación de nanosferas Au/PS ha generado estructuras ordenadas, controlables y repetibles. Las partículas Au/PS se agrupan en racimos bien ordenados, causados por la separación de fases PS/P3HT, lo que tiene consecuencias sobre el rendimiento fotovoltaico y las propiedades ópticas.

Debido a todo lo anterior es importante seguir desarrollando estudios específicos sobre cada uno de los componentes de las OSCs con la finalidad de optimizar la eficiencia de la celda solar orgánica al ser una tecnología que usa materiales económicos y accesibles. Además, la mayoría de las celdas solares orgánicas reportadas se preparan en ambientes inertes con atmósfera controlada lo que encarece notablemente los procesos. En nuestra propuesta trabajaremos en condiciones normales de laboratorio con el fin de obtener celdas más económicas y reproducibles.

1.4. HIPOTESIS

La adición de poliestireno tendrá efectos positivos en las propiedades ópticas y morfológicas de la capa activa con estructura P3HT:PCBM aplicada en celdas solares.

1.5. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la adición de poliestireno (PS) en las propiedades optoelectrónicas de la capa activa P3HT:PCBM para su aplicación en celdas solares orgánicas.

1.6. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer la metodología para obtener una mezcla de P3HT:PCBM:PS homogénea y con buena viscosidad.
- Establecer metodología para obtener de manera reproducible películas delgadas de esta mezcla sobre vidrio con buena adherencia, usando la técnica de spin coating.
- Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, y ópticas de las películas y correlacionar con parámetros de crecimiento.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En esta sección se describen los fundamentos y conceptos principales básicos sobre la fabricación de celdas solares orgánicas, capa activa y poliestireno. Además se presentan los estudios más relevantes de la capa activa en las celdas solares orgánicas en conjunto con la adición de poliestireno.

2.1. ENERGÍA FOTOVOLTAICA

Todas las fuentes de energía renovables de la Tierra se generan a partir de radiación solar, que puede ser convertida directamente o indirectamente a energía utilizando diversas tecnologías. Esta radiación es percibida como luz blanca, ya que se extiende sobre un amplio espectro de longitudes de onda, de la onda corta infrarrojo al ultravioleta. Tal radiación juega un papel importante en la generación de electricidad o bien la producción de calor de alta temperatura para alimentar un motor de energía mecánica que a su vez acciona un generador eléctrico o mediante la conversión directa en electricidad por medio del efecto fotovoltaico (El Chaar et al. 2011).

La energía fotovoltaica es la forma más directa de convertir la radiación solar en electricidad y se basa en el "efecto fotovoltaico", que fue observado por primera vez por en 1839 cuando Alexandre-Edmund Becquerel (físico) observó que "las corrientes eléctricas surgieron de ciertas reacciones químicas inducidas por la luz" y otros científicos observaron efectos similares en un sólido (selenio) varias décadas más tarde. Pero no fue hasta finales de la década de 1940 cuando el desarrollo de los primeros dispositivos de estado sólido allanó el camino en la industria para que se desarrollara la primera celda solar de silicio con una eficiencia del 6% (El Chaar et al. 2011).

En general el efecto fotovoltaico se define como la aparición de una tensión eléctrica entre dos electrodos adjuntos a un sistema sólido o líquido al brillar la luz sobre este sistema. Prácticamente todos los dispositivos fotovoltaicos incorporan una unión pn en un semiconductor a través del cual se desarrolla el fotovoltaje. Estos dispositivos también se conocen como celdas solares. La absorción de luz ocurre en un material

semiconductor. El material semiconductor tiene que ser capaz de absorber una gran parte del espectro solar (Goetzberger y Hoffman 2005).

2.2. CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES

El mercado fotovoltaico actual consta de una amplia gama de tecnologías, incluyendo la de silicio y una variedad de tecnologías de capa delgada. La gama de tecnologías actuales y las posibles opciones de futuro se han agrupado a partir de la primera generación, un desarrollo secundario y actualmente una tercera generación.

Fotovoltaica de primera generación: La producción de energía fotovoltaica actual está dominado por las celdas solares de una sola juntura basados en obleas de silicio monocristalino (c-Si) y el silicio policristalino (mc-Si). Estos tipos de unión sencilla, se denominan ahora comúnmente como la tecnología de primera generación, su costo es alrededor de cuatro veces más caro para una producción comercial verdaderamente competitiva (Bagnall et al. 2008).

Fotovoltaica de segunda generación: El siguiente paso en la evolución de la fotovoltaica y reducción precio/Watts (\$/W) consistió en eliminar el material innecesario de la ecuación de costos mediante el uso de dispositivos de película delgada, tecnología de segunda generación, los cuales son dispositivos de una sola unión que tienen como objetivo utilizar menos material, manteniendo la eficiencia de la primera generación fotovoltaica. Estas celdas utilizan silicio amorfo o silicio policristalino depositadas sobre sustratos de bajo costo, como el vidrio, ofreciendo el potencial de reducir los costos y amortización financiera y los tiempos de la energía de amortización del capital en comparación con las de primera generación, con tal de que los costos de eficiencia y de fabricación por unidad de superficie permanecen comparable a la tecnología de primera generación (Bagnall et al. 2008).

Fotovoltaica de tercera generación (3G): Como la tecnología de segunda generación reduce progresivamente el costo del material activo con películas más delgadas, al final incluso el sustrato de bajo costo se convertirá en el límite de costo y será necesaria una mayor eficiencia para mantener la tendencia de reducción de costos \$/W. Ocasionando el posible futuro para los dispositivos de tercera

generación (3G), que exceden los límites de los dispositivos de unión simple y conducen a una alta eficiencia para los mismos costos de producción de primera y segunda generación fotovoltaica, conduciéndose por $\$/W$ (Bagnall et al. 2008).

Se pueden prever dos rutas hacia una energía fotovoltaica más barata que será provocada por la nueva ciencia y la fotovoltaica 3G. La primera se basa en el uso de las nuevas tecnologías para mejorar el rendimiento o reducir el costo de los dispositivos actuales y la segunda, más revolucionaria, implica la posibilidad de nuevos conceptos de todo el dispositivo de las celdas 3G. De hecho, en los últimos años hemos visto la aparición de celdas sensibilizadas por colorantes y las celdas solares basadas en polímeros (incluidos los híbridos orgánicos / inorgánicos) como nuevos tipos de dispositivos (Bagnall et al. 2008).

Por lo tanto, los grandes esfuerzos se han centrado en el desarrollo de nuevas tecnologías de generación fotovoltaica, tales como celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) que son celdas electroquímicas con un electrolito, solar orgánica (OSC) que incluye semiconductores compuesto de un donador y aceptor funcionando con base a un mecanismo de exciton, celdas solares híbridas donde los puntos cuánticos inorgánicos se dopan en semiconductores orgánicos o mediante la combinación de semiconductores inorgánicos nanoestructurados con materiales orgánicos, etc (Huang y Huang 2014).

Entre estos nuevos dispositivos fotovoltaicos, los investigadores han estado explorando materiales alternativos de recolección de luz y tecnologías en las celdas DSSC y OSC. En particular, las OSC han ganado mucha atención en la última década debido a sus ventajas tales como: flexibilidad, peso ligero, afinidad de sus propiedades, facilidad de fabricación y un menor costo comparado con las tecnologías basadas en silicio (Yin et al. 2016; Wu 2017). Hasta la fecha de acuerdo con el National Renewable Energy Laboratory (NREL) la eficiencia para las celdas solares orgánicas es de 11.5% como se presenta en la figura 2.1 (NREL 2018).

Best Research-Cell Efficiencies

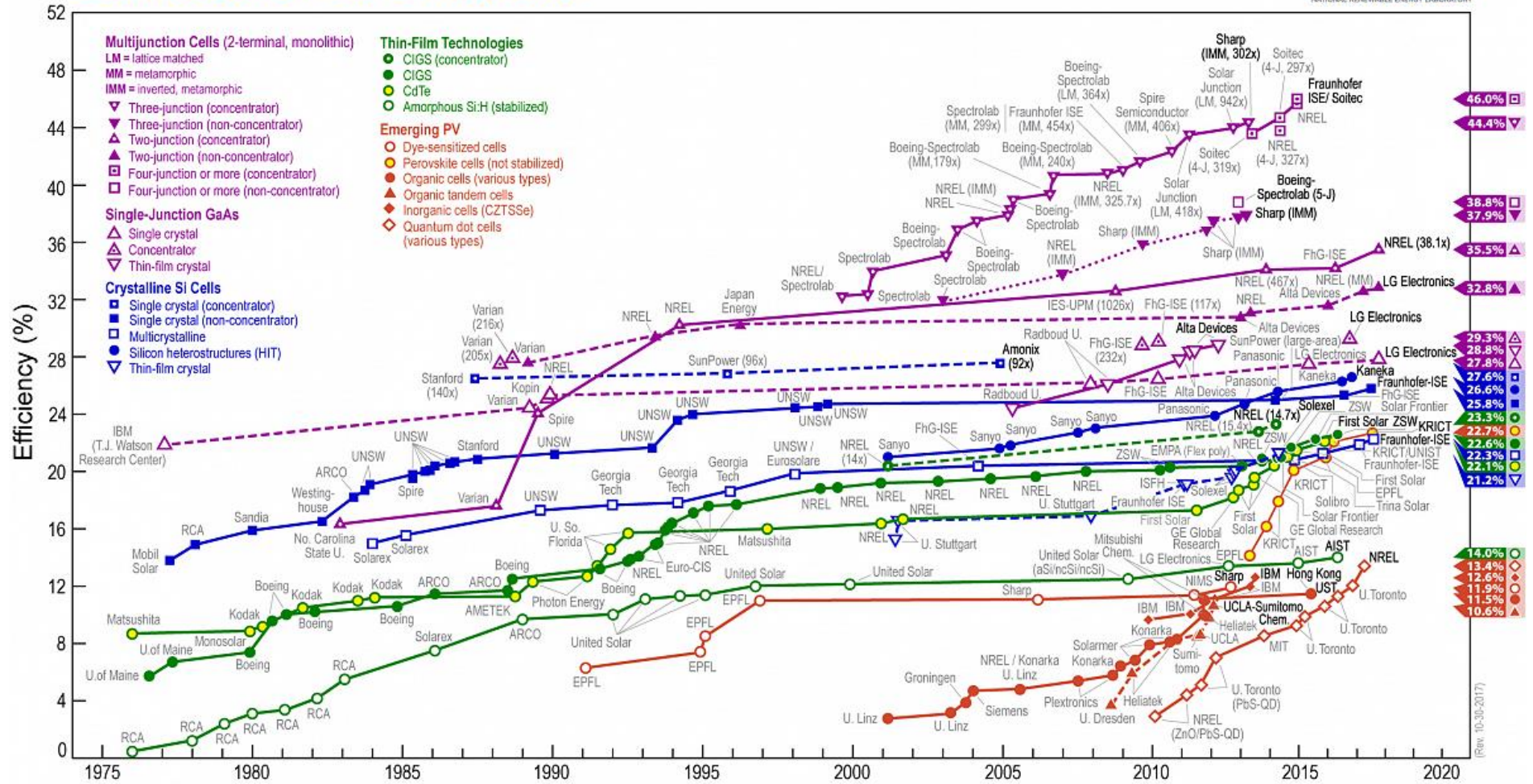


Fig. 2.1. Gráfico de eficiencia por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL).

2.3. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Las OSC's están compuestas de moléculas basadas en carbono y pueden ser fabricadas a partir de una gran variedad de diferentes moléculas orgánicas pequeñas y polímeros conductores. Estos materiales típicamente tienen la ventaja de que pueden ser procesados directamente desde la solución (Bauld 2015).

La capa fotoactiva de estos dispositivos consta de dos semiconductores orgánicos, un donador de electrones (D) y un aceptor de electrones (A). La presencia de dos materiales con propiedades electrónicas complementarias es necesaria para disociar los excitones fuertemente unidos que se forman tras la absorción de la luz. La forma en que se combinan el donador y el aceptor afecta de forma crucial el rendimiento del dispositivo (Casalegno et al. 2015).

Las celdas solares orgánicas típicamente se fabrican utilizando polímeros/moléculas semiconductoras procesadas en solución o moléculas orgánicas pequeñas procesadas al vacío. Esto último requiere un manejo cuidadoso de los procesos de evaporación y la formación de vacío que pueden limitar su costo-efectividad, mientras que la procesabilidad a baja temperatura del primero es un factor importante de su gran popularidad. El comportamiento semiconductor de los polímeros surge de la conjugación a través de la alternancia de enlaces simples y dobles entre átomos de carbono (Bo Wu,2017).

En las OSC, la absorción de fotones por parte de la capa activa genera una transición electrónica entre estados HOMO (Highest Occuped Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Occuped Molecular Orbital), generando un sistema de pares electrón-hueco conocidos como excitones, localizados en la estructura del compuesto. Los excitones generados se difunden hasta la interfaz donador/aceptor donde son disociados generando portadores de carga libres, que se mueven independientemente a través de cada material hasta llegar a los contactos eléctricos (Chamorro y Romero 2013).

2.4. ESTRUCTURA DE UNA CELDA SOLAR ORGÁNICA

Generalmente, para una OSC típica, una capa fotoactiva de heterounión volumen (BHJ) o bicapa (BL) se intercala entre dos electrodos (cátodo y ánodo) con sus correspondientes capas intermedias. Según la dirección del flujo de carga, los OSC se pueden dividir en dispositivos convencionales e invertidos, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.2. La arquitectura utilizada inicialmente es el dispositivo de unión convencional, que está hecho de una capa activa mezclada entre un ánodo transparente modificado, como el óxido de indio y estaño (ITO) y un cátodo de metal con baja función de trabajo (como Ca y Al) (Yin et al. 2016).

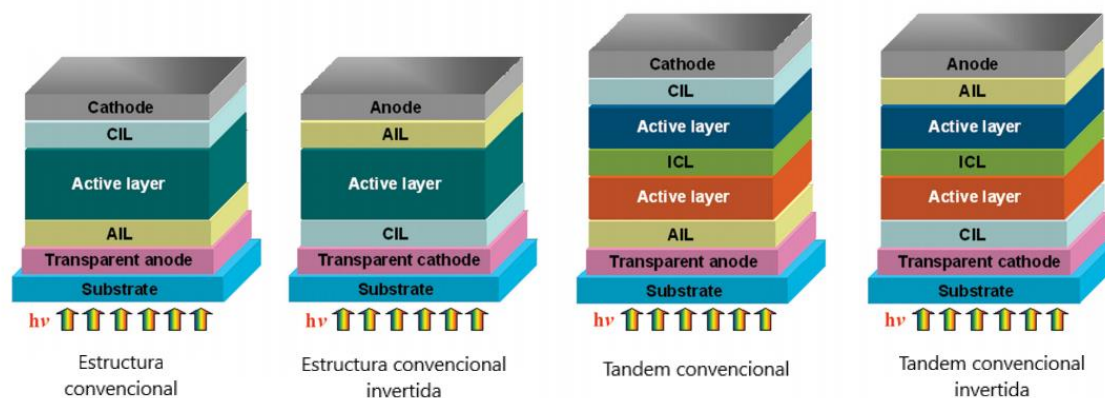


Fig. 2.2 a) Arquitecturas de dispositivos esquemáticos de OSC convencional e invertido de unión simple/tándem. AIL: capa interfaz del ánodo; CIL: capa interfaz del cátodo; ICL: capa de interconexión.

2.5. PRINCIPIO DE OPERACIÓN DE UNA CELDA SOLAR ORGÁNICA

En general, para una celda fotovoltaica orgánica funcione son necesarios cinco procesos importantes que tienen que ser optimizados para obtener una alta eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica:

1. La absorción de la luz y la generación de excitones.
2. La difusión de los excitones a una interfaz activa.
3. Separación de cargas.
4. Transporte de carga.
5. Recolección de carga.

Para crear una celda fotovoltaica, los dos materiales fotoactivos se intercalan entre dos electrodos (metálicos, de las cuales uno es transparente), para recoger las cargas fotogeneradas. Después del proceso de separación de cargas, los portadores de carga tienen que ser transportados a estos electrodos sin recombinación. Por último, es importante que las cargas puedan entrar en el circuito externo a los electrodos sin problemas de interfaz.

En la figura 2.3 se muestra el proceso que consiste en la iluminación de un material donante (en rojo) a través de un electrodo transparente da como resultado la formación de un excitón (1). Posteriormente, el excitón es transportado por difusión (2) a la interfaz entre el material donante y un material aceptor (en azul). El electrón se transfiere al material aceptor (A^-), dejando un hueco en el material donante (D^+) (3). Los portadores cargados fotogenerados se transportan a continuación, a (4) y se recogen en los electrodos opuestos (5) (Kaushik y Kaushik 2013) .

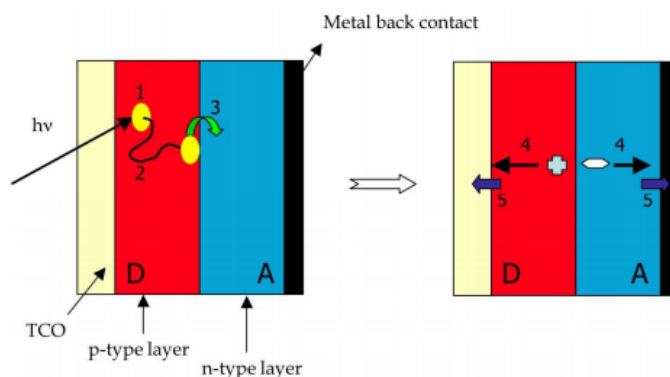


Fig. 2.3 Dibujo esquemático de una celda solar orgánica con estructura bicapa.

2.6. VENTAJAS DE UNA CELDA SOLAR ORGÁNICA

Las principales ventajas de las celdas solares orgánicas son:

- Producción potencialmente barata gracias a la impresión roll-to-roll de alto rendimiento y de baja temperatura de deposición.
- Bajos tiempos de recuperación de energía debido a un proceso de fabricación que evita los costosos métodos de purificación o los pasos intensivos en energía.

- No toxicidad y bajo consumo de abundantes materiales absorbentes (unos pocos gramos por metro cuadrado).
- Aplicación en dispositivos nuevos y móviles debido a flexibilidad mecánica y bajo peso.

Un desafío importante desde el punto de vista económico es lograr la realización de estas propiedades potenciales en los próximos años; siendo la principal dificultad la competencia con las tecnologías actualmente establecidas (Tress 2014).

2.7. MATERIALES ORGANICOS

Los materiales usados en las OSC's son clasificados como semiconductores orgánicos como consecuencia de su habilidad de absorber luz y conducir cargas, incluso dentro de moléculas (como polímeros conjugados) o a través de una red molecular (McEvoy et al. 2013).

Los semiconductores orgánicos pueden ser moléculas pequeñas o polímeros. Las moléculas pequeñas típicamente tienen que ser depositadas con métodos de vacío, como la evaporación térmica, que tienden a formar películas policristalinas (monocristales en algunos casos). A diferencia de la mayoría de los semiconductores orgánicos de moléculas pequeñas, los polímeros semiconductores pueden depositarse en solución. Estos tienden a formar películas delgadas más lisas, y pueden contener dominios semicristalinos, regiones desordenadas, o ambos (Tress 2014).

Los materiales orgánicos, por ejemplo, polímeros conjugados, colorantes o vidrios orgánicos moleculares, pueden mostrar propiedades semiconductoras tipo n o p. Con estos materiales es posible obtener coeficientes de absorción óptica extremadamente altos, lo que ofrece la posibilidad de producir celdas solares muy finas (muy por debajo de 1 μm) y, por lo tanto, solo se necesitan cantidades muy pequeñas de material. La variabilidad de los compuestos orgánicos es casi infinita (Goetzberger y Hoffman 2005).

Los semiconductores orgánicos se pueden clasificar generalmente en dos categorías: moléculas pequeñas u oligómeros y polímeros. Ambos, semiconductores

moleculares y poliméricos, son materiales basados en carbono que presentan una columna vertebral a lo largo de la cual los átomos de carbono (o nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.) tienen hibridación sp^2 , y por lo tanto siguen siendo un orbital p-atómico. La superposición de estos p-orbitales a lo largo de la cadena principal conduce a la formación de orbitales moleculares π deslocalizados. La superposición de diferentes funciones de onda de electrones de los átomos vecinos define los niveles electrónicos fronterizos: el Orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Como se muestra en la figura 2.4, el HOMO (con electrones llenos) tiene diferentes niveles de energía del LUMO (libre de electrones), que determinan las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores (Huang y Huang 2014) .

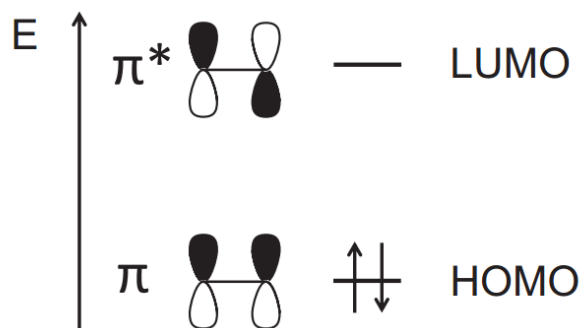


Fig. 2.4 Niveles de energía HOMO y LUMO de un semiconductor orgánico.

La superposición de los orbitales moleculares p de la frontera entre moléculas adyacentes o cadenas poliméricas caracteriza la fuerza de los acoplamientos electrónicos intermoleculares (también llamados integrales de transferencia o elementos de la matriz de túneles), que representan el parámetro clave que rige las moviidades del transporte de carga (Kippelen y Brédas 2009).

En general, los semiconductores orgánicos pueden tratarse como "semiconductores de banda ancha intrínseca" (intervalos de banda superiores a 1.4 eV) hasta "aislantes" (intervalo de banda superior a 3 eV) con una baja densidad de portadores de carga intrínseca a temperatura ambiente en la oscuridad. Los portadores de carga extrínseca se introducen en semiconductores orgánicos tras el dopaje fotoquímico o electroquímico. La movilidad de portadores de carga es un parámetro importante de

los semiconductores orgánicos. La superposición de los orbitales moleculares de la frontera π entre las moléculas adyacentes o las cadenas de polímeros representa la fuerza de los acoplamientos electrónicos intermoleculares y rige la movilidad del portador de carga en los semiconductores orgánicos.

Los materiales de OSC incluyen semiconductores de tipo p (huecos) y semiconductores de tipo n (electrones), así como materiales inyectores de electrones y recolectores de huecos. Los materiales de tipo p incluyen semiconductores moleculares y poliméricos pequeños. En comparación con los análogos poliméricos, las moléculas pequeñas disfrutaban de una alta pureza y una fuerte organización molecular en estructuras ordenadas que conducen a una alta movilidad del portador de carga. El primer OSC se basó en una molécula pequeña de ftalocianina de magnesio. La eficiencia de los OSC basados en moléculas pequeñas solía ser muy inferior a la de los OSC basados en polímeros (Huang y Huang 2014).

La estrategia alternante donante-receptor (D-A) es el método ampliamente utilizado para ajustar los niveles de energía de los semiconductores poliméricos. Por lo tanto, se han diseñado, sintetizado y utilizado centenares de nuevos materiales poliméricos tipo p en los estudios de OSC que dan como resultado una eficiencia superior al 10%. Los materiales de tipo n dominantes son derivados de fullereno debido a la degeneración de triplete de LUMO, la división de carga rápida y la buena movilidad de electrones.

Las celdas solares fabricadas mediante la mezcla de polímeros conjugados de tipo p con polímeros conjugados de tipo n, son las más populares en OSC. Se componen con una cadena de área de tamaño nanométrico entre donantes de electrones y aceptadores en OSC. Entre numerosos materiales compuestos donantes/aceptores fotoactivos, se han investigado intensamente los polímeros conjugados de tipo p con derivados de fullereno como la mezcla P3HT y PCBM. Los OSC compuestos de polímeros π -conjugados y derivados de fullereno han atraído considerable interés debido a su ligereza, procesamiento de solución simple y capacidad de flexión (Chang 2016).

Actualmente, la mayoría de las celdas solares orgánicas se basan en polímeros, aunque surge una nueva tendencia hacia moléculas pequeñas procesables en solución. Habitualmente, un polímero donante se mezcla con un aceptor basado en el C_{60} , como el PCBM (ver fig. 2.5 a), que es una pequeña molécula que se puede depositar en solución; una de las razones por la que es tan popular (Kirschner 2011).

El P3HT (ver figura 2.5 b) consiste en monómeros de tiofeno (C_4H_4S) que son sistemas conjugados aromáticos como anillos de benceno. Los tiofenos también se usan como bloques de construcción para absorbedores de moléculas (oligómeros), como los quinqueofiofenos dicicloanil-sustituidos con metilo (DCV5T), que mostraron en una mezcla con eficiencias de conversión de potencia C_{60} de cerca de 7%. El DCV5T en una película tiene un espacio óptico de 1.7 eV. Disminuir el número de tiofenos aumenta ligeramente el gap, ya que la extensión del sistema π se reduce (Tress 2014; Kirschner 2011).

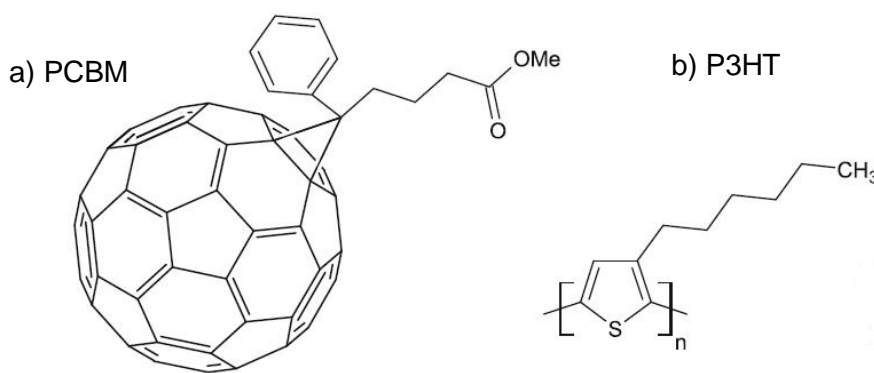


Fig. 2.5 Estructura química de a) PCBM y b) P3HT.

El principio característico de las celdas solares orgánicas es la conjugación de enlaces, regiones interconectadas de enlaces de carbono-carbono individuales y dobles. La conjugación crea estados de electrones deslocalizados. Estos estados pueden estar confinados a moléculas individuales como en el C_{60} "Buckyball" de PCBM, o extenderse a lo largo de una cadena de polímero, como en P3HT. Sin embargo, incluso para los polímeros conjugados, defectos estructurales tales como cadenas retorcidas, cadenas rotas y defectos químicos, interrumpen e impiden la formación de estados electrónicos (Kirschner 2011).

El P3HT es un polímero conjugado bien conocido y ampliamente investigado, que exhibe una tendencia a autoensamblarse en estructuras policristalinas cuando se manda desde la fase de solución (Chu et al. 2016).

Debido a que el 3-alkiltiofeno es un monómero asimétrico, existen tres regioisómeros diferentes que varían en la orientación relativa de los dos anillos de tiofeno cuando se acoplan entre las posiciones 2 y 5:2-2' o acoplamiento de head-to-head (HH), 2-5' o acoplamiento head-to-tail (HT) y 5-5' o acoplamiento tail-to-tail (TT).

Como resultado, los polímeros basados en 3-alkiltiofeno exhiben una regioquímica diferente, que se ilustra en la figura 2.6 para el ejemplo de P3HT. Los politiofenos que contienen una mezcla de los diferentes acoplamientos se denominan regioirregular o regiorandom. Para polímeros con distribución de sustituyentes irregulares, las unidades de tiofeno se separan de la planaridad como resultado de un acoplamiento de HH desfavorable, lo que da como resultado una disminución drástica en la longitud de conjugación. En contraste, los politiofenos regioregulares, que contienen exclusivamente acoplamientos HT, pueden adoptar una conformación planar de baja energía con una prolongada conjugación π (Nechifor et al. 2009).

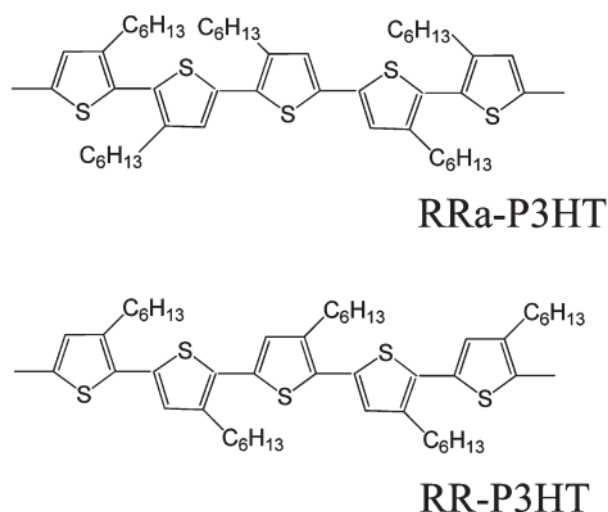


Fig. 2.6 Estructura molecular de P3HT regiorandom (RRa-P3HT) y P3HT regioregular (RR-P3HT).

2.8. CAPA ACTIVA

En las celdas solares orgánicas el material activo es responsable de la absorción de la luz, la producción de portadores de carga y la separación, se forma una mezcla de un polímero donador de electrones y un aceptor de electrones (análogos tipo n y tipo p de semiconductores inorgánicos). Los fullerenos se han estudiado ampliamente como una especie que acepta electrones con diferentes polímeros donantes de electrones. En este aspecto, el P3HT:PCBM es la combinación más famosa. Las dimensiones de la separación de fases entre las dos capas de especies deben estar en el rango de la longitud de difusión del excitón (en los semiconductores, la longitud de difusión del excitón es la distancia promedio recorrida por el par electrón-hueco antes de la recombinación), que es de pocas decenas de nanómetros (Ghazy 2015).

El uso P3HT como donador de electrones y PCBM como aceptor de electrones proporciona celdas solares fiables bajo una amplia variedad de condiciones de procesamiento. Aunque se han desarrollado combinaciones donador-aceptor más eficientes, P3HT es uno de los materiales más rentables para la producción a gran escala de dispositivos fotovoltaicos orgánicos. P3HT puede formar nanohilos altamente cristalinos bien definidos en solución, por ejemplo: Mediante la modulación de la calidad del disolvente o la temperatura (Wirix et al. 2015).

En una OSC el material donante y aceptor se pueden depositar en capas, una encima de la otra, formando una unión de dos capas obteniéndose una heterounión BL; mientras que en la BJH ambas fases están íntimamente entremezcladas, ejemplos de heterouniones se ilustran en la figura 2.7 (Günes et al. 2007).

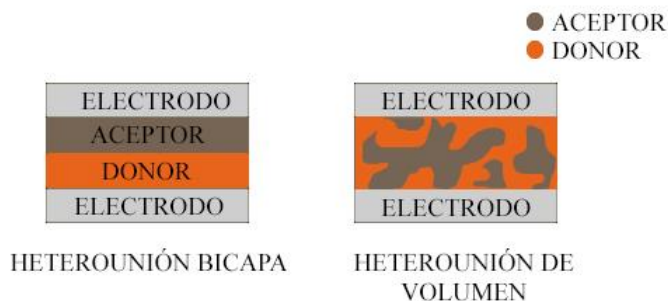


Fig. 2.7 Esquema de celdas solares orgánicas de heterounión de bicapa y volumen.

Las capas activas orgánicas basadas en la mezcla de materiales donadores de electrones con las moléculas de aceptores de electrones se han desarrollado como un enfoque prometedor hacia bajo costo y flexibles. En general, P3HT tiene una fuerte tendencia hacia la creación de película delgada organizada que es beneficiosa para el transporte de cargas. Por otro lado, PCBM es uno de los más investigados receptores orgánicos, que se mezclan con P3HT teniendo en cuenta el transporte de recolección de luz y los portadores de carga (Kadem y Hassan 2015).

Una opción popular para la capa activa de OSC es la heterounión volumen (BHJ) formada mezclando especies donadoras de electrones y que aceptan electrones (polímeros o moléculas pequeñas). Una elección largamente establecida y bien estudiada para tal mezcla consiste en un derivado de fullereno y un polímero conjugado (Môn et al. 2017).

La estructura de heterounión de volumen, basada en el contacto entre las especiesceptoras y donantes, permite una eficiencia cercana al 10% y se prevé llegar a 15% en un futuro próximo. Sus principios de trabajo son diferentes de las celdas solares de silicio, y hay interés por las nuevas técnicas de medición y los nuevos modelos que proporcionan conocimientos sobre los procesos físicos de la conversión de energía (Laily et al. 2016; Torto et al. 2016; Xiao et al. 2013).

En el caso de la estructura de BL investigaciones demuestran que pueden ser al menos tan eficientes como las de heterounión de volumen, una ventaja es que la fabricación capa por capa del dispositivo permite la optimización independiente de la composición y morfología de cada capa para el mejor rendimiento del dispositivo (Gevaerts et al. 2011; Wong y Wong 2013).

2.9. POLIESTIRENO

El poliestireno es un polímero aislante e inerte químicamente, un polímero es una molécula grande constituida por varias unidades más pequeñas, o monómeros, unidos repetitivamente entre sí (McMurry et al. 2012). Estas partículas uniformes de látex se descubrieron por primera vez en 1947, desde entonces el poliestireno y otras partículas de látex son producidas comercialmente para una variedad de usos en

diversas áreas como microbiología y biofísica donde se han aplicado en pruebas de flujo lateral, aglutinación de látex, citometría de flujo mediados por anticuerpos, además de técnicas de microscopía de fluorescencia y como partículas de calibración (Polysciences 2013).

Las cadenas laterales de los polímeros conjugados, típicamente las mitades flexibles y aislantes, funcionan principalmente como grupos solubilizantes para impartir la procesabilidad de la solución a los dispositivos electrónicos. También brindan la oportunidad de ajustar el empaquetamiento de estado sólido correspondiente y las morfologías de película delgada. Sin embargo, aunque la solubilidad de los polímeros conjugados se mejora habitualmente mediante la incorporación de una mayor cantidad de cadenas laterales y/o más voluminosas, el rendimiento electrónico resultante de los materiales fotovoltaicos suele verse afectado adversamente.

El bajo costo, la estabilidad química y la facilidad de manipulación del grupo funcional de PS permiten una ruta de síntesis fácil para su incorporación a cadenas principales de polímeros conjugados (Fang et al. 2013). Las características físicas y químicas del PS varían de acuerdo al peso molecular del poliestireno y su estructura química, sin embargo, de manera general la literatura indica que el punto de fusión del poliestireno se da a partir de los 200 °C (MERCK 2018).

Para la presente investigación se usa un (Hidroximetil)-poliestireno de SIGMA ALDRICH presentándose su estructura química en la figura 2.8.

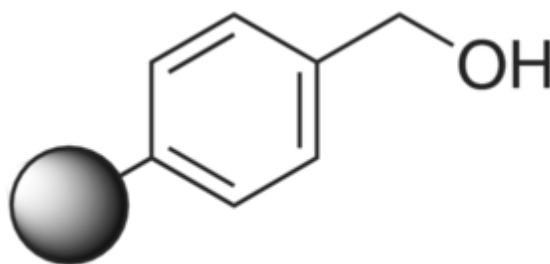


Fig. 2.8 Estructura química del poliestireno hidroximetil.

2.10. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN

La evaporación al vacío y las técnicas de procesamiento de solución son los métodos de preparación de película delgada más comúnmente utilizados en la producción de celdas solares orgánicas. Los polímeros se descomponen bajo un calor excesivo y tienen una masa molar demasiado grande para la evaporación. Por lo tanto, la mayoría de los elementos fotovoltaicos basados en polímeros se procesan en solución a bajas temperaturas. Las técnicas de impresión/recubrimiento se utilizan para depositar polímeros semiconductores conjugados (Günes et al. 2007; Asim et al. 2014). Se encuentra disponible una amplia gama de procedimientos de fabricación para nanoestructurar celdas solares, como procesos de sol-gel, deposición de baño químico, incluyendo hidrotérmico, electrodeposición, pirolisis por pulverización, hidrólisis, deposición química de vapor, etc. (Wang 2014).

Método sol-gel. Es el proceso de sedimentación de partículas (de tamaño nm) desde una suspensión coloidal sobre una superficie preexistente, resulta en materiales cerámicos. Las partículas sólidas deseadas (por ejemplo, alcóxidos metálicos) se suspenden en un líquido, formando el "sol", que se deposita sobre un sustrato mediante centrifugación, inmersión o recubrimiento, o se transfiere a un molde. Las partículas en el sol se polimerizan por evaporación parcial del solvente, o adición de un iniciador, formando el "gel", que luego se calienta a alta temperatura para dar el producto sólido final (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY 2018).

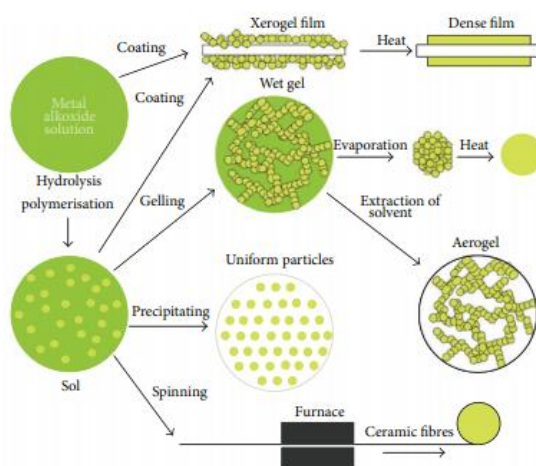


Fig. 2.9 Procedimiento de sol-gel y sus productos.

Generalmente, el proceso de so-gel da como resultado un producto altamente puro, homogéneo, de alta adhesión, resistencia y baja temperatura. El método Sol-gel es uno de los métodos más utilizados para la preparación de materiales (Asim et al. 2014).

Algunos investigadores emplean el método sol-gel en combinación con métodos de deposición física, como el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento por centrifugado y spin coating para la síntesis.

2.11.TÉCNICAS DE DEPÓSITO

Las películas se pueden depositar de su solución acuosa por muchas técnicas comunes, tales como drop coating, spin coating, spray coating, impresión por serigrafía, impresión por chorro de tinta y electrospinning; entre estas técnicas el spin coating es una técnica relativamente simple, barata y sobre todo reproducible para depositar películas delgadas (Huang y Huang 2014; Bauld 2015).

Técnica Spin coating o depósito por rotación. Es la técnica de deposición más utilizada para el desarrollo de celdas solares orgánicas hasta el momento. Se pueden depositar películas altamente reproducibles así como muy homogéneas mediante esta técnica. En principio, su funcionamiento puede describirse como: Se introduce una cantidad en exceso de una solución sobre el sustrato que se va a acelerar a una velocidad de rotación elegida con el fin de esparcir el fluido por la fuerza centrífuga, como se muestra en la figura 2.10.

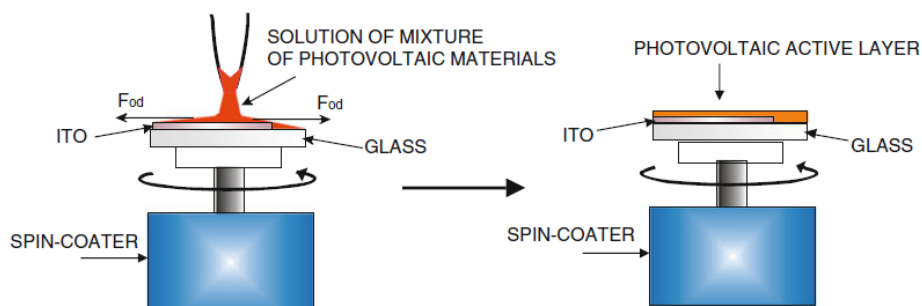


Fig. 2.10 Esquema principal de preparación de películas por Spin-coating (Wang & Wang, 2014).

La velocidad angular del sustrato con la solución superpuesta da lugar a la expulsión de la mayor parte de la solución aplicada y sólo queda una capa delgada sobre el sustrato. El espesor, la morfología y la topografía superficial de la película final obtenida a partir de un material particular en un disolvente dado y en una concentración dada es altamente reproducible (Tang 2010).

2.12. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las principales técnicas utilizadas en la caracterización de la capa activa son aquellas que pueden proporcionar información estructural en la nanoescala. Las caracterizaciones típicas para muestras donde se estudia la capa activa se realizan mediante rayos X, microscopía de fuerza atómica y espectroscopia ultravioleta-visible.

Difracción de Rayos X (XRD). Se han usado diversas técnicas basadas en rayos X para estudiar las propiedades de las estructuras cristalinas de polímeros (Subianto et al. 2016). Los rayos X energéticos pueden penetrar profundamente en los materiales y proporcionar información sobre la estructura (Kalonga 2010).

La información de las mediciones de XRD proporciona "huellas dactilares" de materiales que se pueden usar para identificar o verificar la integridad de los materiales. Esto se debe a que la distribución de los ángulos de difracción, y por lo tanto la posición e intensidades máximas para cada material, es única (Kalonga 2010).

La difracción de rayos X es una poderosa herramienta usada para medir la cristalinidad y otras variables dependientes de la red cristalina. El principio de difracción de rayos X se ha desarrollado del estudio de la óptica. La radiación electromagnética (incluyendo los rayos X y la luz visible) viaja en ondas. Cada tipo de onda electromagnética tiene una longitud de onda característica (λ). La figura 2.11 muestra un haz de rayos X que golpea los átomos de una red cristalina.

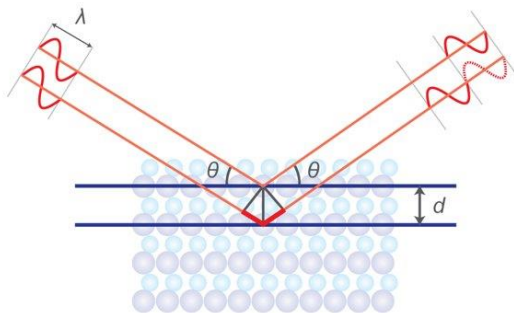


Fig. 2.11 Rayos X golpeando a una red cristalina de un cristal formando el ángulo θ con un conjunto de planos con espaciado interplanar d (Rigaku 2018).

En un sistema de XRD la fuente dispara rayos X a una muestra y un detector compila los rayos difractados. La fuente y el detector se mueven juntos a través de diferentes ángulos pero siempre mantienen la misma relación “ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión” entre sí. Debido a que muchos átomos diferentes están presentes en la red cristalina, la mayoría de ondas se cancelan. La interferencia constructiva neta resulta solo cuando la ecuación de Bragg se satisface (2.1).

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad (2.1)$$

Donde n es el orden de las reflexiones, λ es la longitud de onda haz de rayos, d es el espacio interplanar y θ es el ángulo de incidencia.

Los datos generados por un experimento de XRD consisten en la medición de las lecturas de intensidad en el detector como una función del ángulo de incidencia. El ángulo es generalmente reportado como 2θ , debido a que la fuente y el detector están en un ángulo θ . Una típica figura de rayos X se presenta en la figura 2.12.

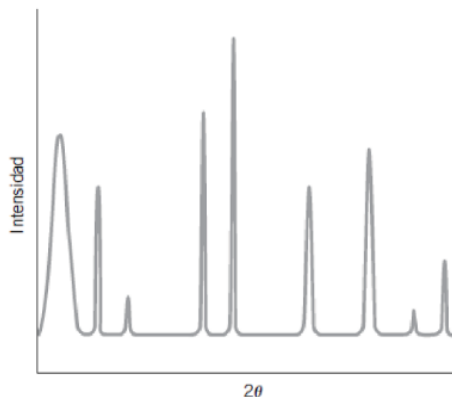


Fig. 2.12 Muestra del difractograma de rayos X (Newell 2010).

Cada pico en el difractograma corresponde a un plano diferente en el cristal. Muchos cálculos se pueden hacer usando difractogramas de rayos X y la ecuación de Bragg. Si la longitud de onda de la fuente de los rayos X se conoce, entonces la ecuación de Bragg (2.2) se puede reordenar para determinar el espacio interplanar del plano correspondiente a cada pico (Newell 2010) :

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (2.2)$$

Fuerza atómica microscópica (AFM). AFM es un tipo de microscopía de barrido con resolución nanométrica, es de alta resolución y usada para medir muestras desde el rango de micras hasta el rango nanométrico. AFM es diferente de los microscopios tradicionales basados en luz porque no usa el espectro electromagnético para formar imágenes. En su lugar, se usa una punta dura y afilada hecha normalmente de silicio o nitruro de silicio. La punta interactúa con la superficie de la muestra a nivel atómico y puede generar una fuerza que se puede medir con el instrumento.

Se obtiene una imagen de AFM escaneando la punta sobre una superficie de muestra mientras se mantiene una distancia constante entre la punta y la superficie. A medida que la altura de la muestra cambia, la punta responderá ascendiendo y descendiendo y estas señales de respuesta crean una imagen de la naturaleza topográfica de la muestra. Para obtener una imagen, la punta de AFM debe detectar un cambio de topografía muy pequeño y transferir los cambios a la altura de la imagen. Para detectar los cambios en la topografía de la muestra, el AFM posee un transductor de fuerza para monitorear la distancia entre la muestra y la punta. El detector de AFM mide la deflexión del cantiléver y transfiere esta deflexión en una señal eléctrica.

Hay tres modos diferentes de AFM, contacto, sin contacto y modo de golpeteo. Tanto el modo de golpeteo como el modo sin contacto, la punta no entra en contacto con la superficie de la muestra. En el modo de contacto, la punta se arrastra a través de la superficie de la muestra, pero el modo de no contacto y golpeteo no es similar a este. En el modo sin contacto, el cantiléver es la frecuencia de resonancia y la amplitud de

la misma es típicamente inferior a 10 nm, incluso unos pocos picómetros. A esta distancia, las fuerzas de Van der Waals son importantes y contribuyen a la imagen. En el modo de golpeteo, el cantiléver se mueve para oscilar hacia arriba y hacia abajo en su frecuencia de resonancia o cerca de ella, pero la amplitud de su oscilación generalmente es mucho mayor que 10 nm, normalmente alrededor de 100 a 200 nm. Cuando la punta está muy cerca de la superficie de la muestra, las fuerzas de Van der Waals, las interacciones dipolo-dipolo y las fuerzas electrostáticas contribuyen a la frecuencia y amplitud del cantiléver, y el instrumento transfiere esas fuerzas a la imagen AFM (Kirschner 2011; Chen et al. 2017).

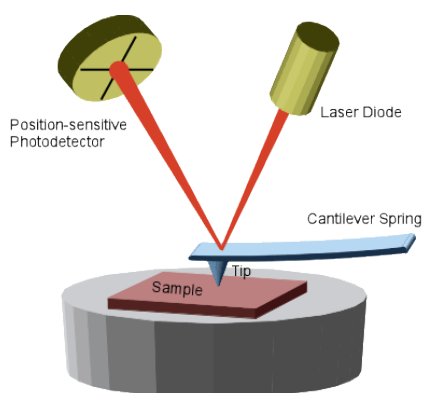


Fig. 2.13 Diagrama esquemático de AFM.

En nuestro estudio, el AFM se usó para caracterizar las películas de P3HT: PCBM con PS, con la finalidad de conocer las morfologías de la superficie de estas películas y la rugosidad superficial de cada película (S_a).

Espectroscopia ultravioleta-visible. UV-Vis es espectroscopia de absorción en la región espectral ultravioleta visible. Las transiciones electrónicas pueden ocurrir para las moléculas en la región del espectro electromagnético. Esta técnica mide la absorción que ocurre cuando las moléculas van de su estado fundamental a un estado excitado.

La absorción ocurre particularmente para los compuestos orgánicos con un alto grado de conjugación, que es a menudo el caso de los OSC. La cristalinidad de un OSC cambiará ligeramente su absorción.

Los componentes de UV-Vis se alinean en el siguiente orden: lámpara de tungsteno, lámpara de deuterio, lente, obturador, muestra (cubeta o película sobre sustrato transparente), lente, hendidura, rejilla y finalmente matriz de diodos. Las soluciones se miden en una cubeta, que se puede reemplazar por una fina película OSC sobre un sustrato transparente. La cubeta, el sustrato transparente y cualquier luz de fondo normalmente se calibran, pero son posibles fuentes de error. Además, la posición exacta de la muestra en la viga puede variar al mover la muestra dentro y fuera de la máquina (Kirschner 2011).

En el presente trabajo, se utilizó la técnica de espectroscopia de absorción óptica para la caracterización óptica de las películas orgánicas. Cuando tiene lugar un proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita a un electrón que se encuentra en un estado de baja energía a uno de energía superior, dicho de otro modo, hace que éste pase de un estado en la banda de valencia a otro en un nivel superior o a la banda de conducción. Haciendo incidir un haz monocromático sobre la muestra semiconductor utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, es posible medir la transmitancia de las películas, la cual indica que porción de la energía radiante que llega a la superficie de un material se transmite a través él, de ahí que se exprese en porcentaje (Hecht 2000). De este modo, es posible estudiar todas las transiciones que un electrón puede hacer.

De la técnica de absorción óptica se obtienen los espectros de transmitancia característicos de la muestra en estudio, con ellos es posible realizar el cálculo para obtener el gap del material semiconductor y determinar el coeficiente de absorción del mismo.

Cuando una onda electromagnética incide sobre un sólido, sufrirá una absorción. La fracción de radiación absorbida sin considerar pérdidas debidas a disipaciones de energía y a reflexiones está en función de la naturaleza del material y del espesor de la misma. Para un semiconductor, dicha interacción queda definida en términos del coeficiente de absorción (α). El coeficiente de absorción es una medida de la cantidad de energía incidente que es absorbida conforme se propaga por el material, éste caracteriza las propiedades de absorción del mismo y está definido por los

siguientes términos: I_0 designa la intensidad de la luz incidente, I a la intensidad del haz de luz transmitido y el espesor de la muestra se designa con d . La intensidad de la radiación transmitida I es proporcional a la intensidad del haz incidente y al espesor del material, resumidas en la ley de Beer-Lambert:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (2.3)$$

De esta relación se observa que la razón $\frac{I}{I_0}$ es precisamente la transmitancia, α es el coeficiente de absorción y d es el espesor del material. Por lo que el coeficiente de absorción es:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.4)$$

Con la relación anterior es posible obtener el gráfico del coeficiente de absorción a partir de la transmitancia. La magnitud del coeficiente de absorción caracteriza al medio absorbente y es una función de la energía de la radiación incidente o de la longitud de onda, lo cual es llamado espectro de absorción óptica de la capa.

En un proceso de absorción de un fotón, el momento del electrón involucrado en la transición debe conservarse, es por ello que cuando un electrón pasa de un estado en la banda de valencia a otro en la banda de conducción lo hace aumentando su energía, pero no su momento. Esto tiene su explicación en que el momento de un fotón $p = \frac{h}{\lambda}$ (donde h es la constante de Planck y λ es la longitud de onda asociada al fotón), es muy pequeño comparado con el momento asociado al cristal $p_{cri} = \frac{h}{a}$ (a es la constante de red). Se supone que el material es puro, y de este modo el coeficiente de absorción presentará el siguiente comportamiento:

$$\alpha = \begin{cases} 0 & \text{si } h\nu < E_g \\ \neq & \text{si } h\nu > E_g \end{cases}$$

Siendo E_g la energía del band gap, h la constante de Planck, y v la velocidad de propagación del electrón. Existen dos tipos de transiciones entre bandas que pueden tener lugar en el proceso de absorción fundamental:

- Transición directa: Es aquella en la que el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de conducción para el mismo valor del vector de onda
- Transición indirecta: En ellas el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden para un mismo valor del vector de onda.

El band gap E_g de un semiconductor se obtiene por extrapolación de la porción lineal de la gráfica de α^2 contra la energía del fotón incidente ($h\nu$), esto se consigue considerando el formalismo de Tauc (Kadem et al. 2016), que se resume en la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.5)$$

Donde A es una constante, α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia y n es $\frac{1}{2}$ si el material es de gap directo y 2 si es indirecto, para P3HT:PCBM se considera un valor de $\frac{1}{2}$. Si se eleva al cuadrado la expresión (2.5) se observa que $\alpha^2(h\nu)$ presenta una dependencia lineal con $h\nu$, esto es:

$$\alpha^2(h\nu) = A^2(h\nu - E_g) \quad (2.6)$$

El valor del gap óptico se obtiene extrapolando la porción lineal de la curva descrita en la relación anterior encontrando el valor de $h\nu$ para el cual se cumpla que $\alpha^2(h\nu) = 0$.

CAPÍTULO 3. MARCO REFERENCIAL

Con la finalidad de entender la importancia de un tema de investigación siempre es necesario conocer sus inicios e investigaciones que se realizan en la actualidad para cualquier tema de interés, para así desarrollar información que nos permita comprender aquellos temas que todavía no conocemos a profundidad y al mismo tiempo crear tecnologías que sean cada vez más eficientes, como las celdas solares; por lo tanto, es importante conocer las investigaciones que ya han realizado estudios relacionados al presente tema de investigación, como los que se presentan en esta sección:

- Desde 1839 hasta 1959 el efecto fotovoltaico siguió siendo una curiosidad de laboratorio, cuando la primera celda solar de silicio fue desarrollada en Bell Laboratories en 1954 por Chapín. Tenía una eficiencia del 6%, que se aumentó rápidamente al 10%. La aplicación principal durante muchos años fue en los suministros de energía de vehículos espaciales. La aplicación terrestre de energía fotovoltaica (PV) se desarrolló muy lentamente. Sin embargo, PV fascinó no solo a los investigadores, sino también al público en general (Goetzberger y Hoffman 2005).
- Los primeros OSCs conceptuales fueron informados por Kearns y Calvin en 1958 que tenían un material orgánico prístino entre dos electrodos. Sin embargo, la eficiencia de conversión de energía (PCE por sus siglas en inglés) se mantuvo en el orden del 0.1% o inferior durante más de 20 años. En 1986, Tang desarrolló una OSC de BL con un PCE de aproximadamente 1%, lo que representó un hito importante para estas celdas, que ahora superan el 10% de eficiencia, llegando al inicio de la comercialización (Wu 2017; Huang y Huang 2014).

Desde la invención de las celdas solares y hasta la fecha se han desarrollado diversas investigaciones que han incluido el desarrollo de diferentes tipos de celdas, como las celdas solares orgánicas, desde entonces se han estudiado con materiales y configuraciones diversas, tales como la adición de PS, con la finalidad de crear celdas con altas eficiencias y mayores tiempo de vida.

Algunos estudios como el realizado por Xiao et al. (2013) y Y. Huang et al. (2014) encontraron que debido a la adición de poliestireno se mejora la uniformidad de la película macroscópica y disminuye la deshumectación indeseable del sustrato.

- La investigación realizada por Huang et al. (2014) menciona que uno de los desafíos que se puede encontrar es el control del espesor de la capa activa, que surgen debido a la baja viscosidad. Las condiciones de procesamiento son también determinantes críticos de la nanoestructura final de la celda. Estos investigadores mediante una pequeña adición de poliestireno de alto peso molecular aumentaron la viscosidad de la solución y el espesor de la película, sin sacrificar la separación de fases deseable y el orden estructural.
- El estudio de Xiao et al. (2013) reporta que para OSC expuestas a condiciones ambientales de una humedad relativa del 80%, su PCE se reducía en un 16% y la degradación era obviamente más rápida; sin embargo, al añadir partículas de poliestireno de 100 nm de diámetro la eficiencia se restauró en un 10% del valor original debido a la redirección y la dispersión de la luz, mejorando la absorción en la capa activa.
- Peng et al. (2017) realizaron estudios que incluyen películas de PS como recubrimiento de celdas, obteniendo un aumento de 7.9% en la eficiencia de conversión. Lo que convierte esta metodología como viable para desarrollar capas protectoras antirreflejantes sin procedimientos complicados y materiales caros.
- Se han usado también esferas de PS en celdas de perovskita como agentes formadores de poros como en el estudio de Tao et al. (2018) donde se obtuvo un contraelectrodo de carbono poroso altamente permeable mediante la adición de PS. La celda basada con estructura porosa presentó un PCE de 4.49%.
- Zhang et al. (2018) emplearon PS directamente para ayudar a la deposición de la película y para estabilizar el componente de la perovskita, obteniendo ventajas significativas en la supresión de la pérdida de componentes y la separación de fases. También se logró una eficiencia superior al 20% para

una celda basada en TiO_2 , al disminuir las trampas de carga y la recombinación.

Dentro de los diversos estudios realizados muy pocos se han enfocado en investigar el impacto del poliestireno en las celdas solares orgánicas, específicamente en la capa activa, a pesar de obtenerse resultados favorables en su aplicación en celdas de silicio y perovskita.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

Para realizar la presente investigación se utilizó la siguiente metodología con la finalidad de obtener películas con una capa activa de P3HT:PCBM con tres diferentes concentraciones de poliestireno (2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3), además de fabricar películas con distintas temperaturas y configuraciones (BHJ y BL).

Preparación de los sustratos. Como sustrato se utilizó vidrio Corning 1737 Aluminosilicate Glass de 25 x 25 x 0.7 mm:

- a) Primero se realizó el lavado del sustrato en una solución de agua destilada y detergente en una fuente de ultrasonido Branson 1510 durante 10 minutos.
- b) Después se procedió a realizar el lavado con acetona en la fuente de ultrasonido durante 10 minutos.
- c) Por último, se realizó el lavado con Isopropanol durante 10 minutos en la fuente de ultrasonido. Se dejaron los sustratos en Isopropanol hasta el momento de uso y fueron secados mediante aire a presión.

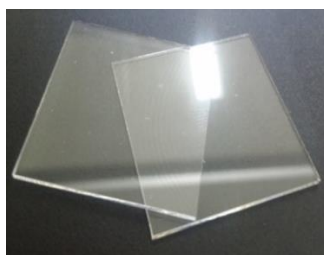


Fig. 4.1 Vidrio Corning 1737 Aluminosilicate Glass de 25 x 25 x 0.7 mm.

Preparación de la mezcla activa. Mediante el método sol-gel se obtuvo la mezcla para la capa activa, los reactivos utilizados fueron Poly(3-hexythyophene-2,5-diyil) Regiorandom, [6,6]-Phenyl C₆₁ Butyric Acid Methyl Ester 99.5% e (Hydroxymethyl) Polystyrene 200-500 Mesh; todos de la marca SIGMA-ALDRICH.



Fig. 4.2 Poly (3-hexythyophene-2, 5-diyil) regiorandom, [6, 6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester 99.5% y (Hydroxymethyl) polystyrene 200-500 Mesh.

Considerando cada configuración se procedió a aplicar una metodología diferente para cada una, las cuales se presentan a continuación:

Capa activa en configuración de heterounión de volumen (ver figura 4.3):

- Primero se pesaron en una balanza analítica Explorer OHAUS Modelo EP214C los reactivos mencionados anteriormente teniendo en cuenta las proporciones de P3HT:PCBM:PS en 2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3, cambiando la cantidad de poliestireno en la mezcla para cada punto experimental.
- Una vez pesados los reactivos se mezclan y se diluyen en 1 ml de 1,2-diclorobenceno.
- Se agregó un agitador magnético a la mezcla de P3HT:PCBM:PS y se dejó agitando sobre una parrilla eléctrica con una temperatura de 70 a 80 °C durante un periodo de dos horas a cinco horas hasta llegar a una viscosidad óptima para su deposición sobre el sustrato.
- Una vez obtenida la mezcla se procedió al depósito de P3HT:PCBM:PS sobre el sustrato mediante la técnica de spin coating.

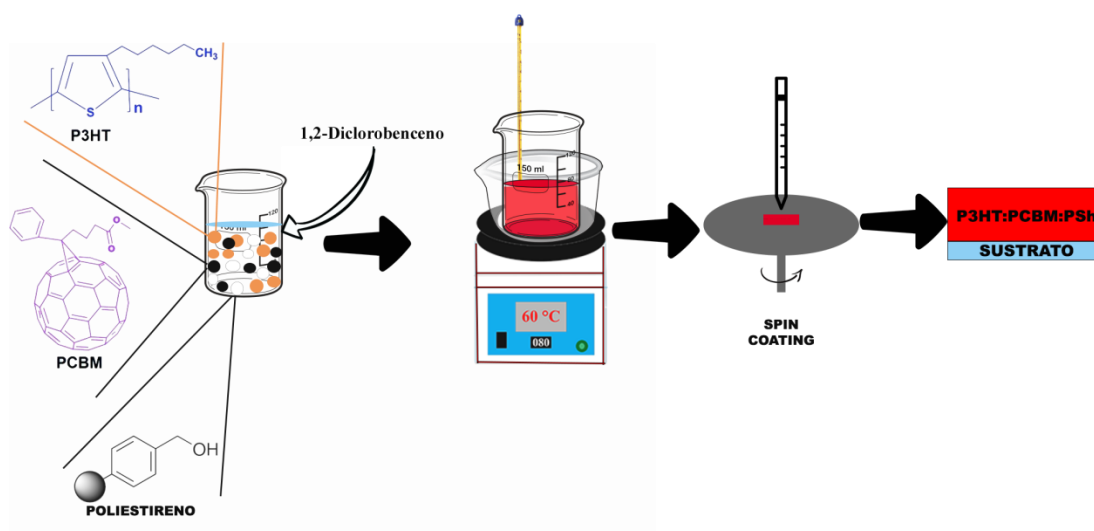


Fig. 4.3 Procedimiento para la fabricación de una película con estructura de heterounión de volumen.

Capa activa en configuración bicapa (ver figura 4.4):

- Primero se pesó en una balanza analítica Explorer OHAUS Modelo EP214C los reactivos mencionados anteriormente teniendo en cuenta las proporciones de P3HT:PS en 2:1, 2:2 y 2:3, por separado se pesó una proporción de PCBM.
- Una vez pesados los reactivos se mezcla P3HT con PS y se diluyen en $\frac{1}{2}$ ml de 1,2-diclorobenceno, en el caso de PCBM se le agrega de igual manera $\frac{1}{2}$ ml de 1,2-diclorobenceno.
- Cada mezcla se agrega en un vaso de precipitado de 5 ml y se sumerge en un recipiente con una capacidad de 100 ml con 50 ml de glicerina.
- Se agrega un agitador magnético a cada la mezcla de P3HT:PS y PCBM dejándose en agitación sobre una parrilla eléctrica con una temperatura de 70°C-80°C durante un periodo de dos a tres horas hasta llegar a una viscosidad óptima para su depósito sobre el sustrato.
- Una vez obtenida una mezcla ideal se procede al depósito de P3HT:PS sobre el sustrato mediante la técnica de spin coating, se deja secar 20 minutos aproximadamente, una vez pasado el tiempo se coloca la mezcla de PCBM para la formación de bicapas.

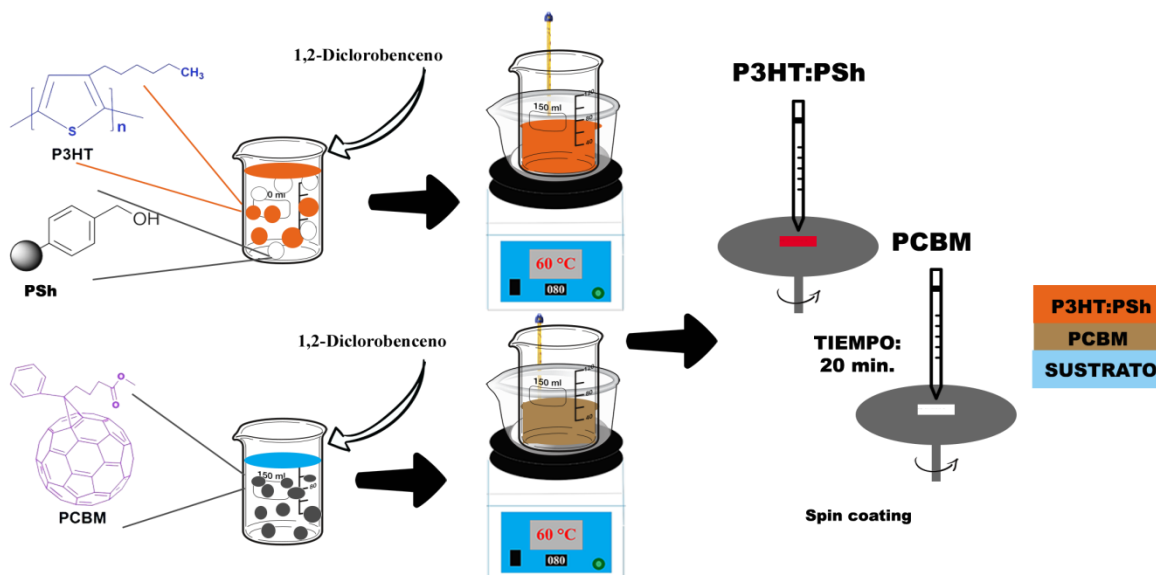


Fig. 4.4 Procedimiento para la fabricación de la capa activa en configuración bicapa.

Tratamiento térmico: terminado el depósito de las películas para ambas configuraciones y las películas de PS se realizó un tratamiento térmico a diferentes temperaturas (170, 210 y 250 °C) durante 10 minutos en una mufla THERMOLYNE. En la figura 4.5 se presentan las películas típicas obtenidas para cada configuración.

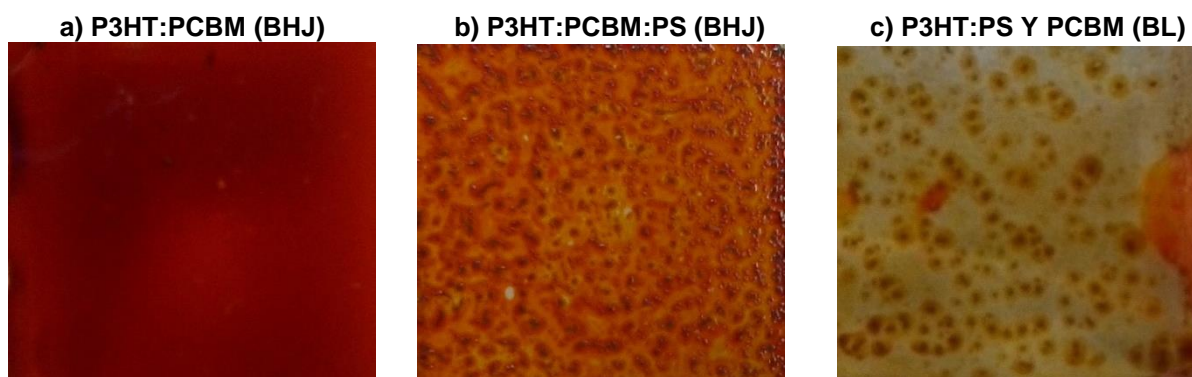


Fig. 4.5 Películas fabricadas con cada configuración, a) Película de P3HT:PCBM concentración 2:1 a 210 °C, b) Película de P3HT:PCBM:PS concentración 2:1:2 a 210 °C en heterovolumen y c) Película de P3HT:PS con PCBM en configuración bicapa a 2:2:1 a 210 °C.

Caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica: terminado el proceso de fabricación de las películas se realizó la caracterización de las películas mediante:

- a) **Propiedades estructurales:** Con la difracción de rayos X mediante un Difractómetro Siemens D-5000 con haz rasante 1 grado, 3 segundos tiempo de paso, 0.02 tamaño de paso, voltaje 34 kV y corriente de 25 mA.
- b) **Propiedades morfológicas:** Obtención de imágenes superficiales y determinación de la rugosidad con un Microscopio de Fuerza Atómica Nanosurf. Además, se midió el espesor de las películas con un perfilómetro TRIBOtecnic.
- c) **Propiedades ópticas y eléctricas:** La medición de absorbancia y transmitancia con un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Visible ChemStation y las propiedades eléctricas con un sistema Hall Ecopia HMS 5000.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la investigación en cuatro secciones: análisis estructural, morfología, propiedades ópticas y eléctricas. En cada sección se presentan las mediciones para las películas de P3HT:PCBM y P3HT:PCBM:PS con distintas concentraciones, configuración y tratamientos térmicos.

5.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Para conocer la composición de las películas delgadas preparadas en la configuración de heterounión de volumen se realizaron estudios de difracción de rayos x, ver figura 5.1. En este trabajo de investigación seleccionamos para el análisis estructural las muestras con mejores propiedades ópticas para cada una de las concentraciones de poliestireno, en la figura 5.1 se muestran los difractogramas obtenidos. Se observa que todas las muestras analizadas son amorfas, no aparecen picos de difracción definidos. Podemos atribuir esta naturaleza amorfa de las películas a la utilización de P3HT regiorandom, lo que significa que todos los monómeros de este reactivo tienen una orientación aleatoria (Tsoi et al. 2011) .

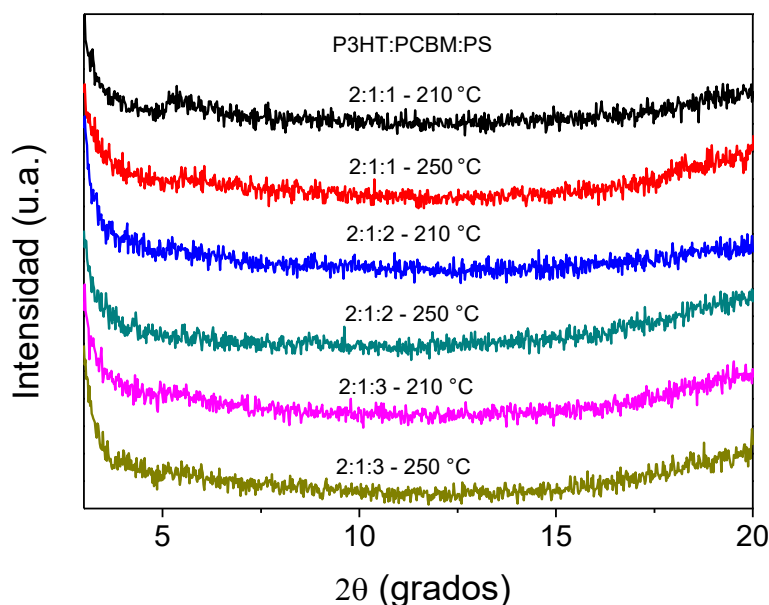


Fig. 5.1 Difracción de rayos X para las películas P3HT:PCBM:PS a distintas concentraciones (2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3) con tratamiento térmico a 210°C y 250°C, en configuración heterounión de volumen.

5.2. PROPIEDADES MORFOLÓGICAS

➤ CONFIGURACIÓN HETEROUNIÓN DE VOLUMEN P3HT:PCBM

La morfología de las películas orgánicas de heterounión de volumen P3HT:PCBM se obtuvo a partir de las imágenes de microscopía de fuerza atómica. Se observa en la figura 5.2 una superficie lisa con un valor de rugosidad promedio (S_a) de 2.8 nm. Esta morfología es típica de las películas depositadas con la técnica de spin coating (Nair et al. 2014).

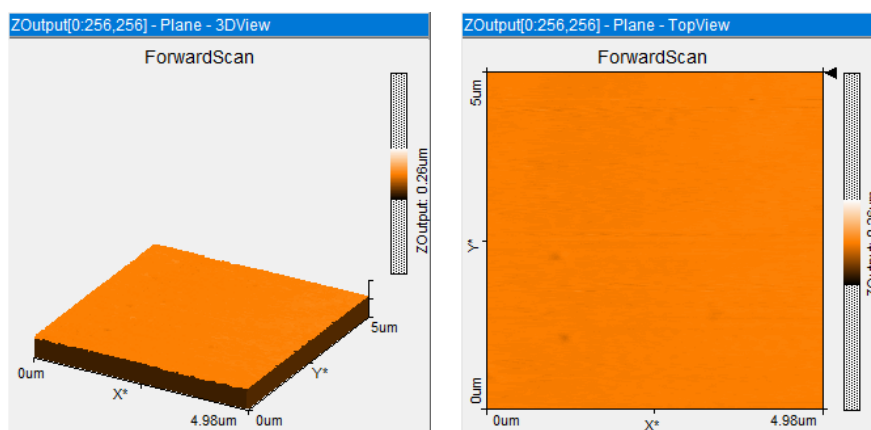


Fig. 5.2 Morfología de una película orgánica P3HT:PCBM en configuración heterounión de volumen.

➤ CONFIGURACIÓN HETEROUNIÓN DE VOLUMEN P3HT:PCBM:PS

Es importante mencionar que aunque en la nomenclatura (2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3) en configuración volumen y bicapa se menciona la proporción de PS esta hace referencia a la proporción usada en la mezcla de P3HT:PCBM antes del tratamiento térmico. Cuando la película de P3HT:PCBM:PS es calentada el PS se evapora dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico (170, 210 y 250 °C) lo da como resultado la formación de las morfologías presentadas en esta sección.

En las figuras 5.3 se presentan las morfologías obtenidas con AFM de las películas de P3HT:PCBM:PS para una concentración 2:1:1, con tratamientos térmicos de 170°C, 210 y 250 °C. La rugosidad superficial se mantiene en el mismo orden de magnitud para estas muestras siendo de 4 nm para 170 °C, 4.4 nm para 210 °C y de 1 nm para 250 °C. Se observa una formación de pequeñas cavidades alargadas que se relaciona a la acumulación de esferas de PS con cavidades del orden de 2 a 7

nm, mientras que el resto de la morfología tienen un comportamiento similar al P3HT:PCBM sin poliestireno al verse completamente lisas. Esto se puede explicar considerando la baja concentración de poliestireno que al evaporarse no tiene un efecto considerable en la morfología de la superficie de las películas.

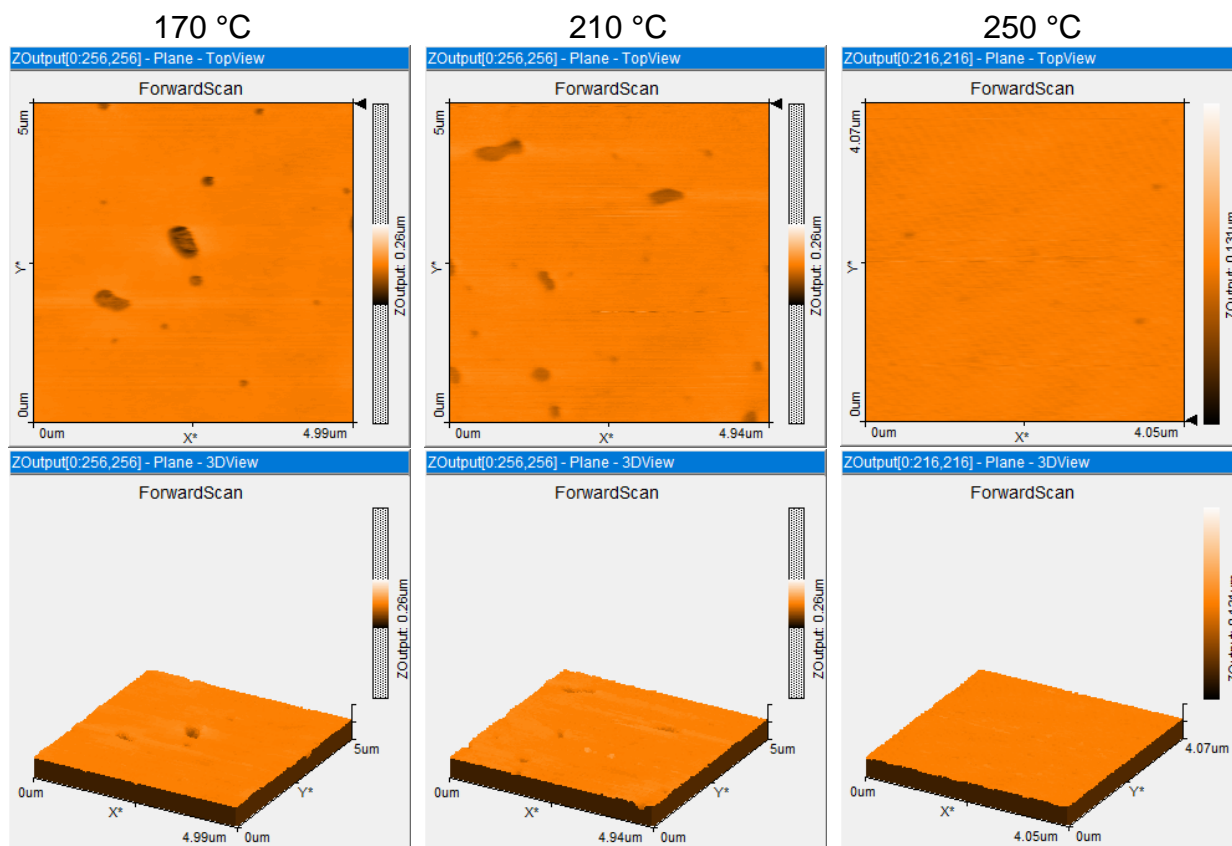


Fig. 5.3 Imágenes de AFM 2D y 3D para películas orgánicas de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:1, calentadas a 170, 210 y 250 °C en configuración heterounión de volumen.

En la figura 5.4 se presentan las imágenes de AFM para las películas de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:2 y tratamiento térmico de 170 °C, 210 °C y 250 °C respectivamente.

Para estas películas se observa una morfología muy diferente a la concentración anterior, en este caso aparecen cavidades circulares de diferentes radios sobre una superficie lisa. La muestra con un tratamiento térmico de 170 °C presentó una $S_a=18.8$ nm con cavidades del orden de 900, 600 y 200 nm. Para la muestra con tratamiento térmico de 210 °C se obtiene una $S_a=37$ nm con cavidades de iguales diámetros que la anterior. Para la de tratamiento térmico a 250 °C la $S_a=36$ nm,

similar a la muestra anterior, pero se obtienen cavidades de mayores diámetros: 1500, 600 y 200 nm.

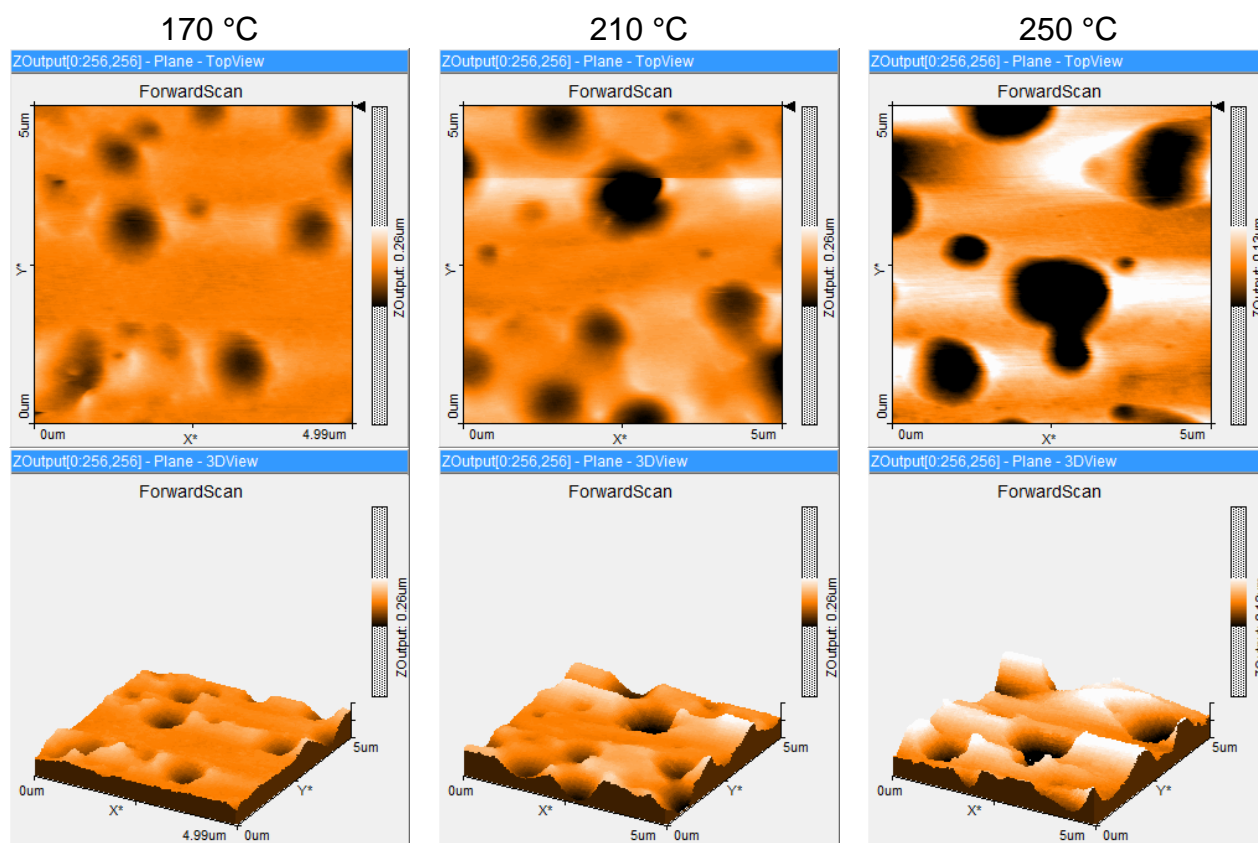


Fig. 5.4 Imágenes de AFM 3D y 2D para películas orgánicas de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:2, calentadas a 170, 210 y 250 °C en configuración heterounión de volumen.

En la figura 5.5 se presenta la morfología de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:3, y tratamientos térmicos de 170, 210 y 250 °C. Para todas las muestras se observa una morfología muy peculiar con cavidades redondas definidas, similares a las de concentración PS=2, pero con material en su interior. La muestra con un tratamiento térmico de 170 °C presentó una $S_a=15.5$ con cavidades del orden de 700, 500 y 200 nm. Para el tratamiento de 210 °C, se obtiene una $S_a=14$ nm con cavidades de tamaños de 600, 300 y 200 nm. La muestra a 250 °C presenta una $S_a=5.8$ nm con cavidades de tamaños desde los 300 y 100 nm, más pequeñas que la calentada a 210 °C y sin observarse material en su interior.

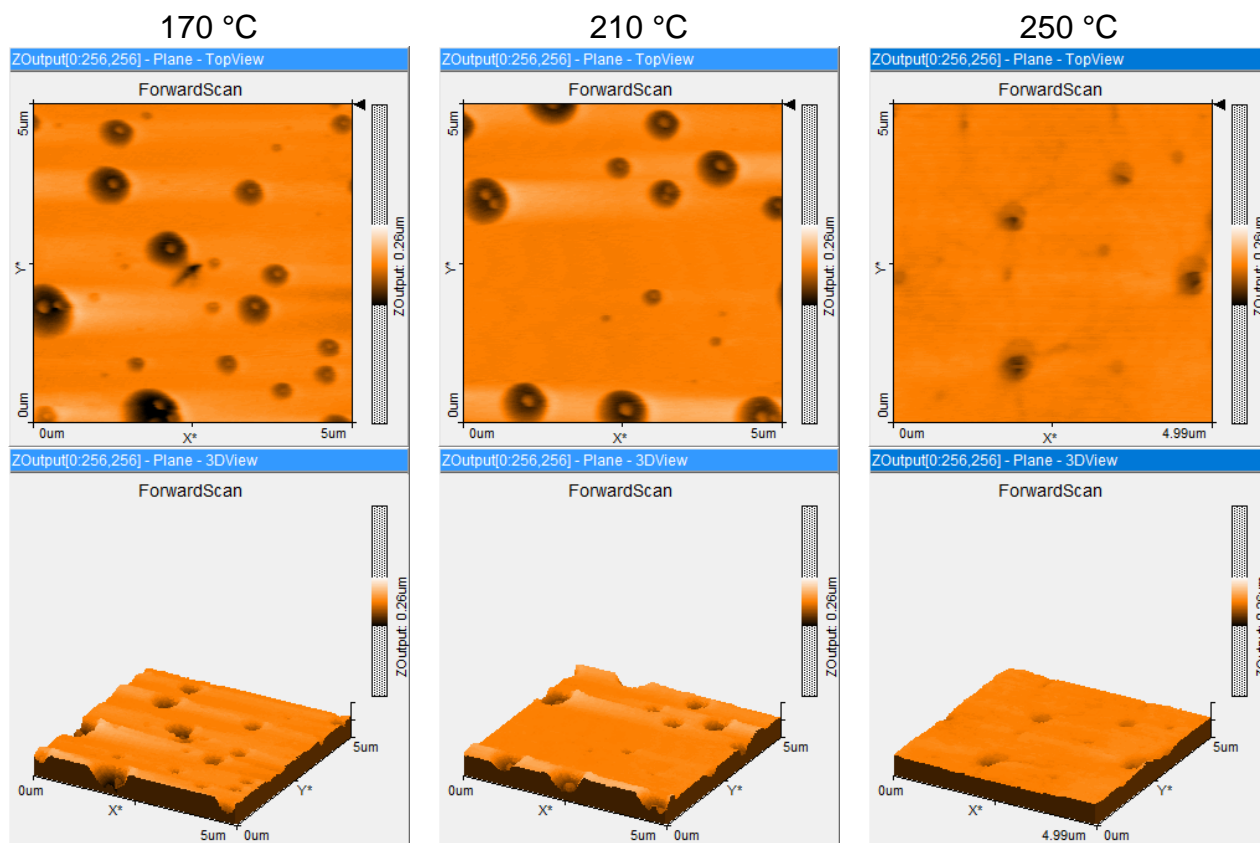


Fig. 5.5 Imágenes de AFM 2D y 3D para películas orgánicas de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:3, calentadas a 170, 210 y 250 °C en configuración heterounión de volumen.

➤ CONFIGURACIÓN BICAPA P3HT:PS Y PCBM

Debido a la presencia de cavidades en algunas de las morfologías anteriores, y considerando que éstas pueden mejorar las propiedades ópticas como se verá en el epígrafe 5.3 se realizó una configuración bicapa. Para esta configuración se deposita inicialmente una capa de P3HT:PS, se espera 20 minutos y luego se deposita el PCBM (Casalegno et al. 2015; Gevaerts et al. 2011) y se aplica el tratamiento térmico correspondiente.

En la figura 5.6 se presenta la morfología típica obtenida para las concentraciones de 2:1, 2:2 y 2:3 con una proporción de PCBM y tratamientos térmicos de 170, 210 y 250 °C, todas las muestras presentaron una morfología similar lisa con una rugosidad superficial promedio de $S_a=2.7$ nm.

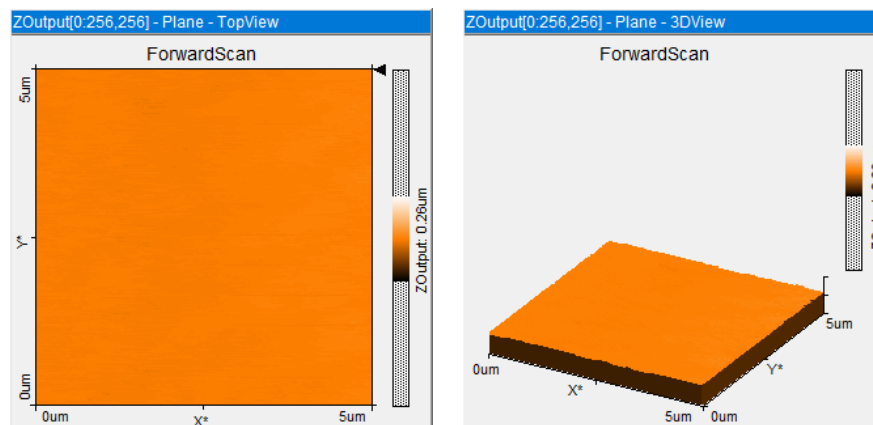


Fig. 5.6 Imágenes de AFM 2D y 3D para películas orgánicas de P3HT:PS y PCBM en configuración bicapa.

De acuerdo con Gevaerts et al. (2011) en una configuración bicapa se da la mezcla parcial entre el P3HT y PCBM a lo largo del plano de contacto entre los dos materiales; favorecido por el tratamiento térmico que mejora la interdifusión, ocasionando que el PCBM que posee mayor miscibilidad y movilidad migre hacia las regiones desordenadas y amorfas del P3HT. En nuestro trabajo al calentar las películas en bicapa se daría una interdifusión parcial del PCBM hacia las cavidades ocasionadas por el PS dando origen a una configuración como la representada esquemáticamente en la figura 5.7.

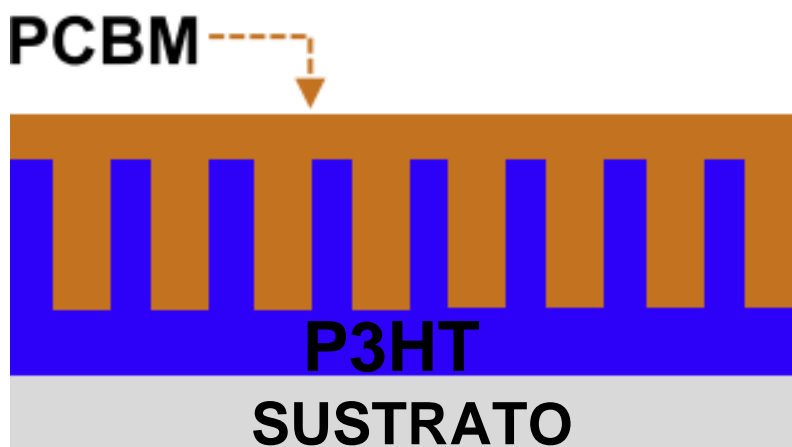


Fig. 5.7. Capa activa de P3HT:PCBM nanoestructurada idealmente (Lee et al. 2016).

Existen muy pocos estudios que incluyan el PS como estructuración de la capa activa, dentro de estos; los estudios de Vohra et al. (2012,2014) incluyen el PS en combinación con el P3HT removiéndolo con acetona (ver figura 5.8) con la finalidad de estructurar la mezcla activa obteniendo morfologías con cavidades de entre 120

nm y 500 nm. Vorha menciona para que un proceso sea rentable la estructuración de la capa activa debería tener cavidades de 100 a 500 nm, que podrían usarse en una amplia gama de aplicaciones

De acuerdo con lo mencionado anteriormente en nuestros resultados tenemos cavidades desde los 1200, 600,200 y 100 nm en las concentraciones 2:1:2 y 2:1:3 como se resumen en la Tabla 5.1 con las configuraciones de heterounión de volumen, por lo tanto el tamaño de las cavidades entra en el rango ideal para la estructuración de la capa activa.

Tabla 5.1 Características morfológicas y rugosidad superficial (S_a) para muestras crecidas con diferentes concentraciones de PS y configuraciones.

CONCENTRACIÓN	CONFIGURACIÓN	MORFOLOGÍA	Sa
2:1:0	Volumen	Superficie lisa sin cavidades	2.8 nm
2:1:1	Volumen	Superficies lisas y homogéneas, cavidades alargadas de 2 a 7 nm.	3 nm
2:1:2	Volumen	Superficies lisas con cavidades redondas del orden de las 1200 nm a 200 nm.	30.6 nm
2:1:3	Volumen	Superficies lisas con cavidades redondas del orden de 600 a 100 nm con material en su interior.	10 nm
2:1:1; 2:2:1; 2:3:1	Bicapa	Películas lisas y homogéneas.	2.7 nm

En la figura 5.8 se presenta la morfología de P3HT:PS reportada por Vohra et al. (2014) y Vohra et al. (2012), similar a las obtenidas en nuestra investigación, ver figuras 4.4 y 4.5. En estas configuraciones se presentan cavidades del orden de los 100 a 1500 nm, que podrían favorecer la eficiencia de las celdas al proporcionar grandes interfaces para la disociación de excitones y arreglos para el transporte de portadores sin recombinación (Lee et al. 2016).

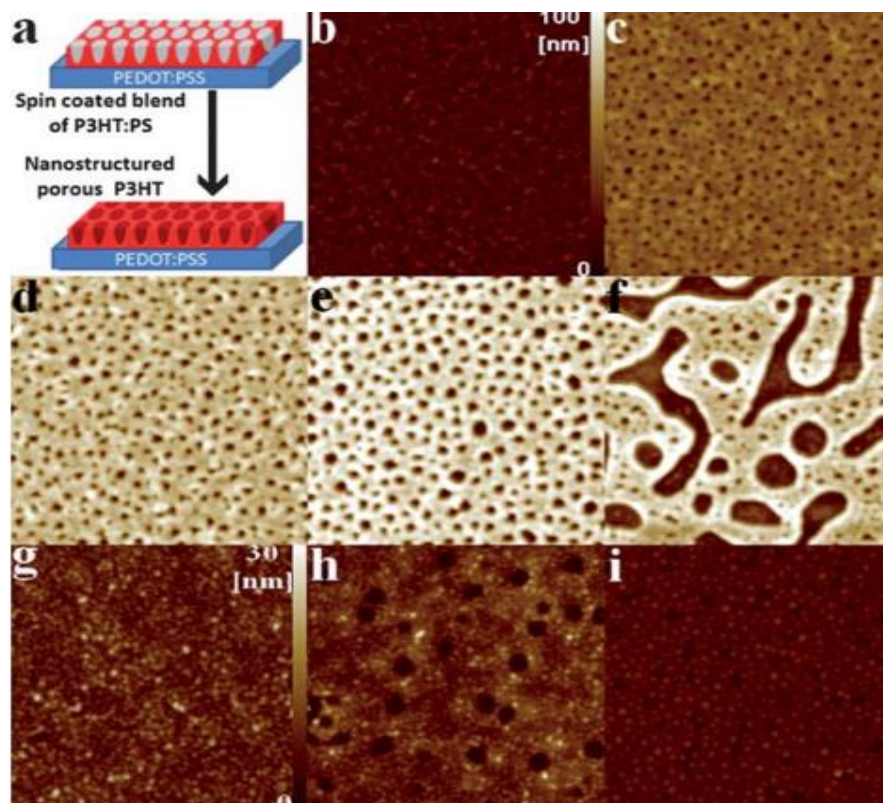


Fig. 5.8. Representación esquemática e imágenes de AFM de películas de P3HT:PS tomadas de la figura 1 del artículo de Vohra et al. (2012) (Vohra et al. 2012). Nótese que los dominios rojos y gris corresponden respectivamente a P3HT y PS.

5.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

➤ CONFIGURACION HETEROUNIÓN DE VOLUMEN P3HT:PCBM

En la figura 5.9 se presenta la absorbancia y transmitancia de P3HT:PCBM con una concentración de 2:1. Respecto de la absorbancia podemos ver que a partir de los 300 nm disminuye desde las 0.34 u.a. y se incrementa nuevamente con un pico definido en 479 nm con 0.28 u.a. Para la transmitancia se obtiene un borde de absorción definido en 620 nm, en esta región se aprecia un máximo de la transmitancia del orden de 50%. Estas propiedades ópticas coinciden con reportes previos en la literatura (Cunningham and Hayden 2008; Menichetti, Colle, and Grosso 2017; Tsoi et al. 2011; Kolachure 2007).

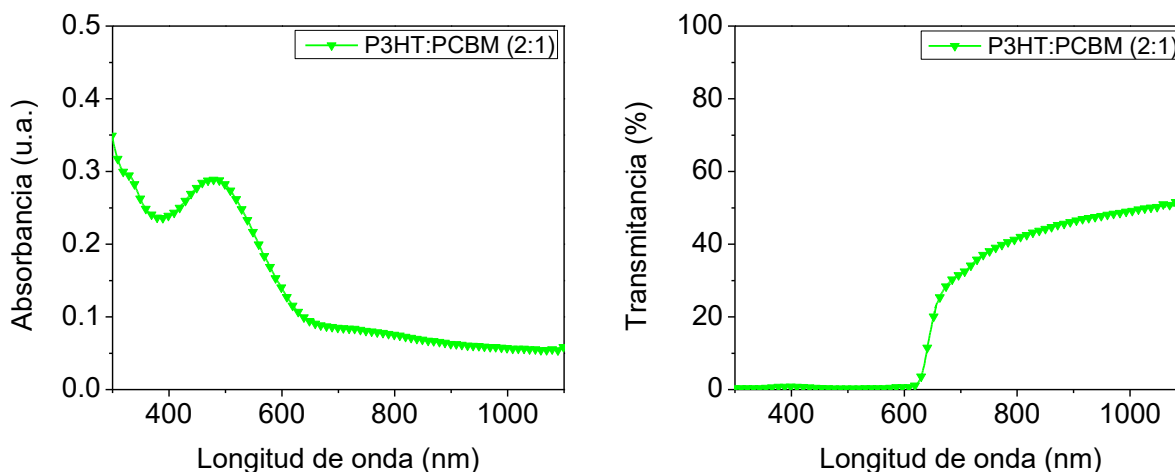


Fig. 5.9 Propiedades ópticas de una película orgánica de P3HT:PCBM de concentración 2:1 con tratamiento térmico a 210 °C y configuración heterounión de volumen.

➤ CONFIGURACION HETEROUNIÓN DE VOLUMEN P3HT:PCBM:PS

En la figura 5.10 se presentan los resultados de las absorbancias para las películas P3HT:PCBM:PS con concentraciones 2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3 respectivamente; cada concentración con tratamientos térmicos de 170 °C, 210 °C y 250 °C, además se comparan con la curva de P3HT:PCBM mostrada anteriormente. Las curvas de absorbancia muestran un comportamiento similar con dos picos definidos en 333 y 443 nm para todas las muestras. Los valores de absorbancia de cada muestra con PS son mayores que los obtenidos para P3HT:PCBM sin poliestireno. En la

concentración 2:1:3 a 170 °C se presenta una absorbancia ruidosa, de acuerdo con nuestra investigación la presencia de ruido se relaciona con la presencia de humedad en la muestra.

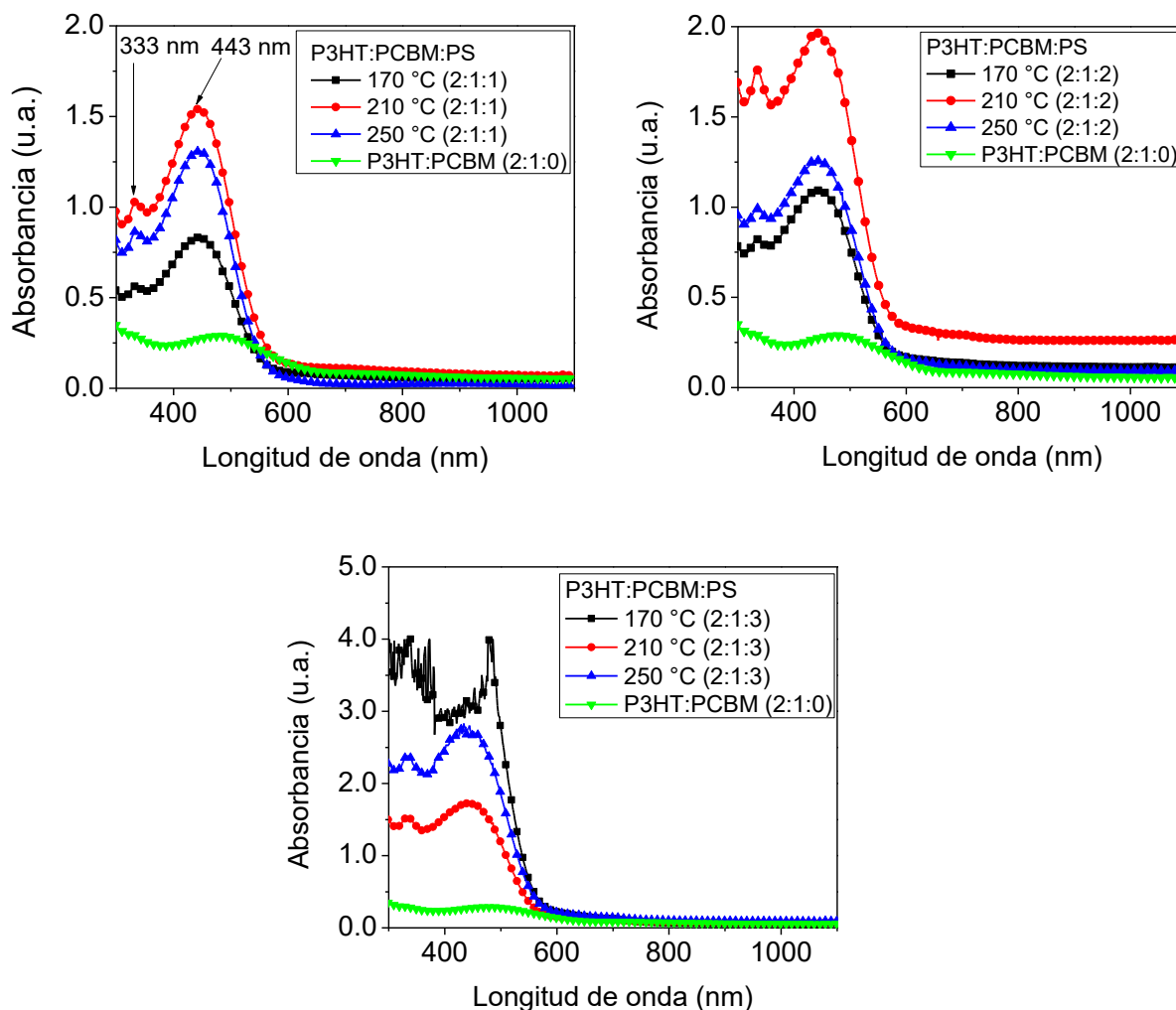


Fig. 5.10 Absorbancia de P3HT:PCBM:PS con una concentración 2:1:1, 2:1:2 y 2:1:3 con tratamientos térmicos de 170, 210 y 250 °C; en configuración heterounión de volumen.

La absorbancia máxima se obtuvo para la concentración 2:1:3 a 250 °C en 333 nm (2.3 u.a.) y en 443 nm (2.7 u.a.), 8 veces mayor que el valor de referencia de P3HT:PCBM sin poliestireno. La absorbancia mínima (0.86 u.a.) se identificó en la concentración 2:1:1 a 250 °C en 333 nm, un valor 3 veces mayor que la absorbancia de P3HT:PCBM sin poliestireno.

Se puede observar que las mejores absorbancias se presentan en las concentraciones 2:1:2 y 2:1:3. Estos resultados se pueden relacionar con la morfología de cavidades que presentaron estas muestras; lo que pudiera influir en la absorbancia óptica de las mismas. Estudios realizados por Rahman et al. (2014) y Rahman et al. (2015) donde la capa activa posee nanohuecos demostraron una mejora del atrapamiento de luz, y por consiguiente de la absorción en los materiales activos así como la eficiencia general de la celda solar. El uso de nanoestructuras ha ganado una gran atención debido a su alta capacidad de captura de luz y a la distribución del campo electromagnético dentro de la región activa. En consecuencia, la absorción de fotones dentro del material activo se incrementa.

En nuestro trabajo al añadir el PS y removerlos posteriormente, se lograron crear cavidades de cientos de nanómetros de diámetro, que consideramos son las responsables de la mejora de la absorbancia óptica para estas muestras. Diversas investigaciones han estudiado ampliamente estructuras que emplean superficies estructuradas tanto aleatorias como periódicas para aumentar la absorción en películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas (Wang et al. 2017; Lee et al. 2016). Tomando en cuenta lo anterior en la morfología de PS 2 al tener cavidades más grandes la absorbancia es mayor debido a que se crea una trampa de fotones en la capa activa, mientras que en la configuración PS 3 las cavidades son más pequeñas con material en su interior por lo que el atrapamiento de fotones disminuye.

➤ **CONFIGURACIÓN BICAPA P3HT:PS Y PCBM**

En la figura 5.11 se muestran las propiedades ópticas para la configuración de bicapa P3HT:PS con PCBM con tratamientos térmicos a 170, 210 y 250 °C. En todos los casos las absorbancias medidas fueron menores a las 0.8 u.a., resultados por debajo de los obtenidos al añadir poliestireno en configuración de heterounión de volumen. Las absorbancias para la mayoría de las muestras presentan un comportamiento similar con valores máximos del orden de 0.4 u.a. Para la muestra con concentración 2:1:1 calentada a 210 °C se obtuvo un valor máximo de 0.8 u.a.

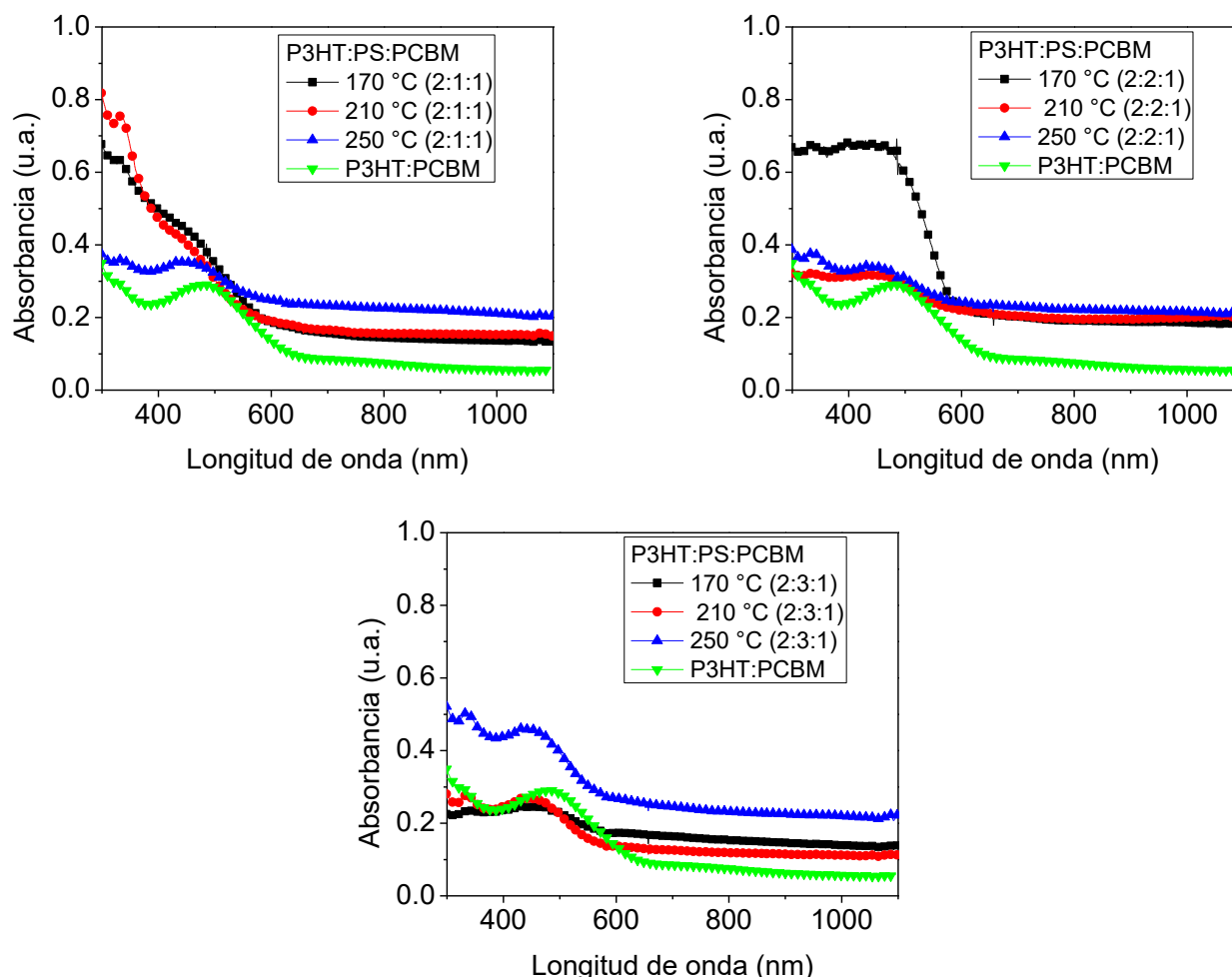


Fig. 5.11 Absorbancia de películas orgánicas de P3HT:PS y PCBM en configuración bicapa con una concentración 2:1:1, 2:2:1 y 2:3:1.

En el caso de la configuración bicapa no se observó la optimización de la absorbancia al agregar poliestireno, Lee et al. (2016) menciona que cuando la distancia de recorrido de un electrón es dos veces más larga que la de un hueco la nanoestructura apenas contribuye a la mejora debido a un portador mal equilibrado; lo que se relacionaría en que en esta configuración no se da una interdifusión óptima entre el P3HT:PS y PCBM como se explica en la sección 5.2. Observando los resultados obtenidos en la configuración bicapa se propone como trabajo futuro cambiar el proceso del experimento para asegurar la interdifusión de los compuestos, primero calentando el P3HT:PS para la formación de las cavidades y después agregar el PCBM.

Respecto de las propiedades eléctricas se puede afirmar que las resistividades son mayores que $10^5 \Omega\text{-cm}$ a 300 K, al estar las mediciones por encima del límite de detección del sistema Hall Ecopia HSM 5000. De acuerdo con Girtan (2013) las resistividades para películas P3HT:PCBM se encuentran arriba de los 1000 $\Omega\text{-cm}$ a temperatura ambiente.

5.4. CÁLCULOS DE FOTOCORRIENTES A PARTIR DE LAS ABSORBANCIAS AL VARIAR CONCENTRACIONES DE PS

Con el objetivo de conocer el desempeño que tendrían las muestras P3HT:PCBM:PS en una celda solar orgánica se calcularon las fotocorrientes teóricas generadas para estas estructuras. Para este cálculo empleamos las películas con concentraciones de PS 1, 2 y 3, calentadas a 210 °C, que fueron las de absorbancia mayores, y las comparamos con una película sin PS. Para obtener la densidad de fotocorriente máxima la ecuación que se emplea es (Mendez-Gamboa et al. 2016) :

$$J_{PH} = e \int_{E_g}^{E_{TCO}} \frac{I_S(h\nu) T(h\nu)}{h\nu} d(h\nu) \quad (5.1)$$

Donde J_{PH} es la densidad de fotocorriente máxima, e es la carga del electrón, I_S es el valor estándar aire masa AM1.5G, T es el valor de transmitancia del espectro de un TCO específico en un rango de longitud de onda de 300-1200 nm, $h\nu$ es la energía del fotón y E_g el band gap. El valor obtenido por este procedimiento considera que todos los fotones que son absorbidos contribuyen con un electrón a la fotocorriente (caso ideal). Por supuesto, hay varios mecanismos de pérdida que no hemos considerado, para las OSC los principales son (Yuan et al. 2011) :

- Desalineación del nivel de energía.
- Atrapamiento y absorción de luz insuficiente.
- Pequeñas longitudes de difusión del excitón.
- Recombinación no radiativa de cargas o excitones y bajas movilidades de portadores.

Con el flujo fotónico y el valor estándar aire masa global se calcula la fotocorriente máxima (J_{PH}) generada para un TCO en particular. El valor de J_{PH} se evalúa en el rango del espectro solar que va desde el band gap óptico del material (E_g), en nuestro caso el de las películas P3HT:PCBM con y sin PS, hasta el valor del gap del TCO (E_{TCO}) que funciona como contacto frontal. En nuestro caso tomamos para el E_{TCO} = 3.72 eV, correspondiente al In_2O_3 :Sn crecido en el laboratorio de Ciencia de Materiales (Canto et al. 2018).

La energía del gap se determinó mediante el procedimiento descrito en la metodología a partir de las curvas de transmitancias de las películas. En la figura 5.12 se muestran los coeficientes de absorción en función de la energía a partir de los cuales se obtuvieron los valores de E_g reportados en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Valores de band gap, densidad de fotocorriente teórica máxima y variación de densidad de fotocorriente en una celda solar orgánica de configuración heterounión de volumen con distintas concentraciones de PS y sin PS.

P3HT:PCBM:PS	E_g (eV)	J_{PH} (mA/cm ²)	ΔJ_{PH} (%)
2:1:0	1.93	1.25	--
2:1:1	2.35	3.82	306
2:1:2	2.30	5.57	446
2:1:3	2.33	4.39	351

La literatura muestra que el band gap óptimo para P3HT:PCBM se encuentra alrededor de 2.0 eV (Kroon et al. 2008), valor cercano al obtenido en el presente estudio. Para las películas sin PS el gap fue de 1.9 eV que coincide con el valor reportado en la literatura, mientras que para las concentraciones con PS varió entre los 2.30 y 2.35 eV. Con estos valores de E_g y las curvas de transmitancia se calcularon las densidades de fotocorriente teóricas (J_{PH}), reportadas en la Tabla 5.2.

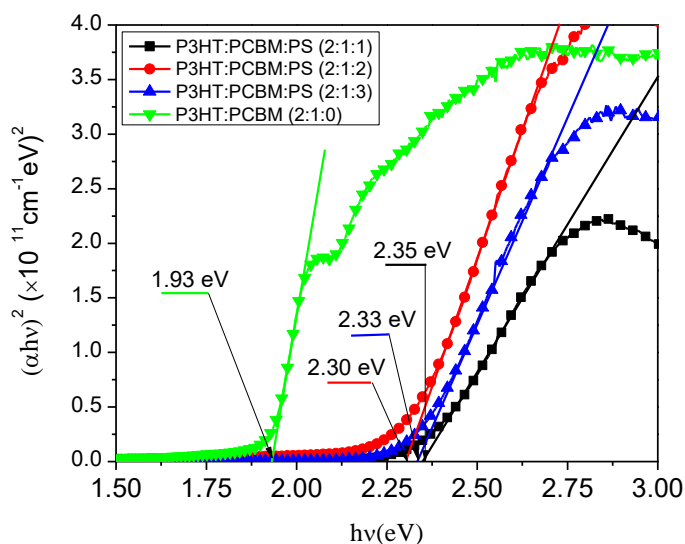


Fig. 5.12 Coeficiente de absorción en función de la energía para la obtención de los valores del band gap para películas de P3HT:PCBM:PS.

Como se observó en la tabla 5.2 los valores para las muestras con PS son superiores a los de la película sin PS añadido. Porcentualmente respecto de la muestra sin PS las mejoras (ΔJ_{PH}) son del orden de 300%, alcanzando 400% para la muestra con concentración 2 de PS. Estos resultados están directamente relacionados con la mejora que se obtuvo para las absorbancias de las películas con PS, donde la formación de cavidades en la morfología favoreció el proceso de absorción de la luz.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

- Se implementó una metodología para la obtención de películas delgadas de P3HT:PCBM:PS con diferentes concentraciones de PS y tratamientos térmicos.
- Con la incorporación de PS el tiempo de preparación de la solución sol-gel disminuye pasando de un promedio de 6 horas a 4 horas.
- Para las películas P3HT:PCBM:PS se observó una mejora significativa en la absorción óptica al compararlas con las muestras sin PS, para todas las concentraciones de PS y tratamientos térmicos estudiados.
- Variando la concentración de PS se observaron cambios significativos en la morfología:
 - Para 2:1:1 se obtuvieron películas lisas y homogéneas, con cavidades alargadas de 2 a 7 nm y rugosidad promedio del orden de 1 nm.
 - Para 2:1:2 películas con cavidades redondas del orden de los 1200 nm a 200 nm y rugosidades del orden de 30 nm,
 - Para 2:1:3 películas con cavidades redondas del orden de 600 a 100 nm con material en su interior y rugosidades del orden de 10 nm.
- Las cavidades presentes en estas películas mejoran el atrapamiento de la luz ocasionando un aumento en la absorbancia óptica.
- Al considerar una absorción ideal de fotones por las películas de P3HT:PCBM:PS, se obtiene una mejora porcentual en las densidades de fotocorriente del orden de 300% al comparar con muestras sin PS.
- Los resultados de este estudio sugieren que la configuración de heterounión de volumen de P3HT:PCBM:PS con concentración 2:1:2, es la más apropiada para su aplicación en OSC porque de manera ideal genera las mayores densidades de fotocorriente.

REFERENCIAS

1. Asim, N., Ahmadi, S., Alghoul, M.A., Hammadi, F.Y., Saeedfar, K., Sopian, K. (2014). Research and development aspects on chemical preparation techniques of photoanodes for dye sensitized solar cells. "International Journal of Photoenergy", **2014**.
2. Bagnall, D.M., Boreland, M., Bagnall, D.M., Boreland, M. (2008). Energy policy the international journal of the political, economic, planning, environmental and social aspects of energy. Elsevier Science.
3. Bai, Y., Yu, H., Zhu, Z., Jiang, K., Zhang, T., Zhao, N., Yang, S., Yan, H. (2015). High performance inverted structure perovskite solar cells based on a PCBM:polystyrene blend electron transport layer. "J. Mater. Chem. A", Royal Society of Chemistry, **3**(17), 9098–9102.
4. Barbosa García, O., Maldonado, J.L., Ramos Ortíz, G., Rodríguez, M., Pérez Gutiérrez, E., Meneses Nava, M. a, Pichardo, J.L., Ornelas, N., López de Alba, P.L. (2012). Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable. (Spanish). "Organic solar cells as a renewable energy source. (English)", **22**, 36–48.
5. Bauld, R.J. (2015). Organic solar cells: electrodes , performance enhancement and degradation mechanisms. ,(January), 1–122.
6. Butcher, D.P., Wadams, R.C., Drummy, L., Koerner, H., Bailey, C., Scheltens, F., McComb, D., Fabris, L., Durstock, M.F., Tabor, C. (2016). Controlled dispersion of polystyrene-capped Au nanoparticles in P3HT:PC61BM and consequences upon active layer nanostructure. "Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics", **54**(7), 709–720.
7. Canto, D., Gamboa, A., Rivera, M., Acosta, M. (2018). Room-temperature ITO electrodes evaluated for organic solar cells using a photonic lux density figure of merit. "Journal of Materials Science: Materials in Electronics", Springer US, **0**(0), 0.
8. Casalegno, M., Kotowski, D., Bernardi, A., Luzzati, S., Po, R., Raos, G. (2015). The effect of donor content on the efficiency of P3HT:PCBM bilayers: optical and photocurrent spectral data analyses. "Phys. Chem. Chem. Phys.", **17**(4), 2447–2456.
9. El Chaar, L., Lamont, L.A., El Zein, N. (2011). Review of photovoltaic technologies. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", Elsevier Ltd, **15**(5), 2165–2175.
10. Chamorro, W., Romero, E. (2013). Annealing effect on properties of p3HT , PCBM , and (p3HT : PCBM) blend thin films used as active layer in organic solar cells. ,(January), 1–7.
11. Chang, S.-C. (2016). Improving Power Conversion Efficiency of P3HT/PCBM based Organic Solar Cells by Optimizing Graphene Doping Concentration and Annealing Temperature. "International Journal of Electrochemical Science", **11**, 5819–5828.
12. Chen, M., Mokhtar, M.Z., Whittaker, E., Lian, Q., Hamilton, B., O'Brien, P., Zhu, M., Cui, Z., Haque, S.A., Saunders, B.R. (2017). Reducing hole transporter use and increasing perovskite solar cell stability with dual-role polystyrene microgel particles. "Nanoscale", Royal Society of Chemistry, **9**(28), 10126–10137.
13. Cheng, P., Yan, C., Lau, T.K., Mai, J., Lu, X., Zhan, X. (2016). Molecular Lock: A

- Versatile Key to Enhance Efficiency and Stability of Organic Solar Cells. "Advanced Materials",**2**, 5822–5829.
14. Chou, C.Y., Lee, C.P., Vittal, R., Ho, K.C. (2011). Efficient quantum dot-sensitized solar cell with polystyrene-modified TiO₂ photoanode and with guanidine thiocyanate in its polysulfide electrolyte. "Journal of Power Sources", Elsevier B.V.,**196**(15), 6595–6602.
 15. Chu, P.-H., Wang, G., Fu, B., Choi, D., Park, J.O., Srinivasarao, M., Reichmanis, E. (2016). Synergistic Effect of Regioregular and Regiorandom Poly(3-hexylthiophene) Blends for High Performance Flexible Organic Field Effect Transistors. "Advanced Electronic Materials",**2**(2), 1500384.
 16. Cucchiella, F., D'Adamo, I., Gastaldi, M. (2016). A profitability assessment of small-scale photovoltaic systems in an electricity market without subsidies. "Energy Conversion and Management", Elsevier Ltd,**129**, 62–74.
 17. Cunningham, P., Hayden, L. (2008). Carrier Dynamics Resulting from Above and Below Gap Excitation of P3HT and P3HT/PCBM Investigated by Optical-Pump Terahertz-Probe Spectroscopy†. "The Journal of Physical Chemistry C",**112**(21), 7928–7935.
 18. Fang, L., Zhou, Y., Yao, Y.X., Diao, Y., Lee, W.Y., Appleton, A.L., Allen, R., Reinspach, J., Mannsfeld, S.C.B., Bao, Z. (2013). Side-chain engineering of isoindigo-containing conjugated polymers using polystyrene for high-performance bulk heterojunction solar cells. "Chemistry of Materials",**25**(24), 4874–4880.
 19. Gevaerts, V.S., Koster, L.J.A., Wienk, M.M., Janssen, R.A.J. (2011). Discriminating between Bilayer and Bulk Heterojunction Polymer:Fullerene Solar Cells Using the External Quantum Efficiency. "ACS Applied Materials & Interfaces",**3**(9), 3252–3255.
 20. Ghazy, O. a. (2015). Water-Based Blend Nanoparticles of P3HT and PCBM for the Application in Organic Solar Cells. "Advances in Polymer Technology",**0**(3), 21500–21507.
 21. Girtan, M. (2013). On the stability of the electrical and photoelectrical properties of P3HT and P3HT:PCBM blends thin films. "Organic Electronics: physics, materials, applications", Elsevier B.V.,**14**(1), 200–205.
 22. Goetzberger, a., Hoffman, V.U. (2005). Photovoltaic solar energy generation
 23. Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. "Chemical reviews",**107**(4), 1324–38.
 24. Hecht, E. (2000). Optica, Pearson Educacion, Madrid.
 25. Huang, J., Huang, H. (2014). Organic and hybrid Solar cells, H. Huang & J. Huang, eds., Springer, Switzerland.
 26. Huang, Y., Wen, W., Mukherjee, S., Ade, H., Kramer, E.J., Bazan, G.C. (2014). High-molecular-weight insulating polymers can improve the performance of molecular solar cells. "Advanced Materials",**26**(24), 4168–4172.
 27. Ibrayev, N.K., Afanasyev, D.A., Zhapabaev, K.A. (2016). Effect of potassium iodide on luminescent and photovoltaic properties of organic solar cells P3HT-PCBM. "IOP Conference Series: Materials Science and Engineering",**110**, 012059.
 28. Ikram, M., Imran, M., Nunzi, J.M., Islah-U-Din, Ali, S. (2015). Replacement of P3HT and PCBM with metal oxides nanoparticles in inverted hybrid organic solar cells. "Synthetic Metals", Elsevier B.V.,**210**, 268–272.

29. Kadem, B., Hassan, A. (2015). The Effect of Fullerene Derivatives Ratio on P3HT-based Organic Solar Cells. "Energy Procedia", Elsevier B.V., **74**, 439–445.
30. Kadem, B., Hassan, A., Cranton, W. (2016). Efficient P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cells; effect of post deposition thermal treatment. "Journal of Materials Science: Materials in Electronics", Springer US, **27(7)**, 7038–7048.
31. Kalonga, G. (2010). Optimization and Characterization of Organic Solar Cells based on regio-P3HT and C60-PCBM Blends. , University of Zambia.
32. Kaushik, M., Kaushik, B. (2013). Organic Solar Cells: Design, Synthesis and Characterization. "International Journal of Engineering Sciences", **2(7)**, 310–319.
33. Kippelen, B., Brédas, J.-L. (2009). Organic photovoltaics. "Energy & Environmental Science", **2(3)**, 251.
34. Kirschner, S.B. (2011). Structure and electronic properties of organic semiconductor bilayers incorporating blends of polystyrenes and pcbm.
35. Kroon, R., Lenes, M., Hummelen, J.C., Blom, P.W.M., De Boer, B. (2008). Small bandgap polymers for organic solar cells (polymer material development in the last 5 years)
36. Laily, A.R.N., Hasiah, S., Aziz, N.A.N., Dagang, A.N. (2016). Poly (3-Dodecylthiophene)/Natural Dye Bulk Heterojunction Organic Solar Cell: An Electrical Conductivity, and Hall Effect Study. "Procedia Chemistry", Elsevier Ltd., **19**, 2–9.
37. Lee, J.H., Takafuji, M., Sagawa, T., Ihara, H. (2016). Reappraising the validity of poly(3-hexylthiophene) nanostructures in interdigitated bilayer organic solar cells. "Solar Energy Materials and Solar Cells", Elsevier, **147**, 68–74.
38. Lim, E.L., Yap, C.C., Mat Teridi, M.A., Teh, C.H., Mohd Yusoff, A.R. bin, Hj Jumali, M.H. (2016). A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT: PCBM organic thin film solar cells. "Organic Electronics", **36**, 12–28.
39. Lou, Y., Wang, Z., Naka, S., Okada, H. (2011). Carrier conduction characteristics in P3HT: PCBM bulk heterojunction structures under sunlight illumination. "Physics Procedia", **14**, 204–208.
40. Mane, S.R., Walekar, B.J., Mane, R.M., Kondalkar, V.V., Ghanwat, V.B., Bhosale, P.N. (2014). Molybdenum Heteropolyoxometalate Thin Films for Solar Cell Applications. "Procedia Materials Science", Elsevier B.V., **6(1cm)**, 1104–1109.
41. McEvoy, A.J. (Augustin J., Castañer, L., Markvart, T. (2013). Solar cells: materials, manufacture and operation, Elsevier.
42. McMurry, J., Rodríguez Pedroza, M. del C., Trujillo Chávez, G., Lanto Arriola, M.A. (2012). Química orgánica, Cengage Learning.
43. Mendez-Gamboa, J.A., Castro-Rodríguez, R., Perez-Quintana, I. V., Medina-Esquível, R.A., Martel-Arbelo, A. (2016). A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides for solar cells using photonic flux density. "Thin Solid Films", Elsevier B.V., **599**, 14–18.
44. Menichetti, G., Colle, R., Grosso, G. (2017). Strain Modulation of Band Offsets at the PCBM/P3HT Heterointerface. "Journal of Physical Chemistry C", **121(25)**, 13707–13716.
45. MERCK (2018). Polystyrene | Sigma-Aldrich. Disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polystyrene12345900353611?lang=es®ion=MX&attrlist=Melt_index%7CTransition_temperature%7CDensity

- [Recuperado el 6 de septiembre de 2018].
46. M \hat{u} n, D., Higgins, A.M., Gutfreund, P., James, D. (2017). Mixing in PCBM/P3HT bilayers, using in situ and ex situ neutron reflectivity. "Journal of Materials Research",**32**(10), 1946–1956.
 47. Nair, S.S., Kumar, D., Majumdar, A. (2014). A study on the effect of cosolvent addition pathway on the optical and morphological properties of P3HT: PCBM composite films. "Advances in Polymer Technology",**33**(S1), 1–8.
 48. Nechifor, C.D., Dorohoi, D.O., Ciobanu, C. (2009). The influence of gamma radiations on physico-chemical properties of some polymer membranes. "Romanian Reports of Physics",**54**(3–4), 349–359.
 49. Newell, J. (2010). Ciencia de materiales Aplicaciones en ingenier \acute{a} ,AlfaOmega, M \acute{e} xico.
 50. Ng, A., Liu, X., Jim, W.Y., Djurišić, A.B., Lo, K.C., Li, S.Y., Chan, W.K. (2014). P3HT: PCBM solar cells - The choice of source material. "Journal of Applied Polymer Science",**131**(2), 1–9.
 51. NREL (2018). Efficiency chart. "Renawable Energy Laboratory National". Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> [Recuperado el 23 de marzo de 2018].
 52. Peng, Y., Huang, H., Xie, H. (2017). Solar Energy Materials and Solar Cells Rapid fabrication of antire fl ective pyramid structure on polystyrene fi lm used as protective layer of solar cell. "Solar Energy Materials and Solar Cells",Elsevier B.V.,**171**(June), 98–105.
 53. Polysciences (2013). Polybead $\text{\textcircled{R}}$ Polystyrene Microspheres
 54. Rahman, D.M. a., Hameed, M.F.O., Obayya, S.S. a. (2015). Light harvesting improvement of polymer solar cell through nanohole photoactive layer. "Optical and Quantum Electronics",**47**(6), 1443–1449.
 55. Rahman, D.M.A., Hameed, M.F.O., Obayya, S.S.A., Member, S. (2014). Nanohole Design for High Performance Polymer Solar Cell . , 57–58.
 56. Rigaku (2018). X-ray diffraction (XRD) instruments | Rigaku. "Rigaku". Disponible en: <https://www.rigaku.com/en/products/xrd> [Recuperado el 15 de agosto de 2018].
 57. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (2018). M \acute{e} todo Sol - gel. Disponible en: <http://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0001313&MSID=B101516H> [Recuperado el 24 de marzo de 2018].
 58. Saad, R., Butt, N.Z., Ieee, M. (2016). Role of Carrier Mobility and Band Alignment Engineering on the Efficiency of Colloidal Quantum Dot Solar Cells . ,**6**(6), 1–6.
 59. Seeponkai, N., Keaitsirisart, N., Wootthikanokkhan, J., Thanachayanont, C., Chuangchote, S. (2014). Fullerene functionalized polystyrene: Synthesis, characterizations, and application in bulk heterojunction polymer solar cells. "International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials",**63**(1), 33–40.
 60. Subianto, S., Dutta, N., Andersson, M., Choudhury, N.R. (2016). Bulk heterojunction organic photovoltaics from water-processable nanomaterials and their facile fabrication approaches. "Advances in Colloid and Interface Science",Elsevier B.V.,**235**, 56–69.
 61. Taibi, I., Belghachi, A., Abid, H. (2016). Effect of trapping and temperature on the performance of P3HT: PCBM organic solar cells. "Optik",Elsevier GmbH.,**127**(20),

- 8592–8599.
62. Tang, Z. (2010). Final thesis Studies of Inverted Organic Solar Cells Fabricated by Doctor Blading Technique. ,Linköpings university.
 63. Tao, H., Li, Y., Zhang, C., Wang, K., Wang, J., Tan, B., Han, L., Tao, J. (2018). High permeable microporous structured carbon counter electrode assisted by polystyrene sphere for fully printable perovskite solar cells. “Solid State Communications”,Elsevier Ltd,.
 64. Tong, X., Lin, F., Wu, J., Wang, Z.M. (2015). High performance perovskite solar cells. “Advanced Science”,**3**(5), 1–18.
 65. Torto, L., Cester, A., Rizzo, A., Wrachien, N., Gevorgyan, S.A., Corazza, M., Krebs, F.C. (2016). Model of Organic Solar Cell Photocurrent Including the Effect of Charge Accumulation at Interfaces and Non-Uniform. ,**4**(6), 387–395.
 66. Tress, W. (2014). Organic Solar Cells ,Springer, Sweden.
 67. Tsoi, W.C., Spencer, S.J., Yang, L., Ballantyne, A.M., Nicholson, P.G., Turnbull, A., Shard, A.G., Murphy, C.E., Bradley, D.D.C., Nelson, J., Kim, J.S. (2011). Effect of crystallization on the electronic energy levels and thin film morphology of P3HT:PCBM blends. “Macromolecules”,**44**(8), 2944–2952.
 68. Vohra, V., Campoy-Quiles, M., Garriga, M., Murata, H. (2012). Organic solar cells based on nanoporous P3HT obtained from self-assembled P3HT:PS templates. “Journal of Materials Chemistry”,**22**(37), 20017–20025.
 69. Vohra, V., Notoya, O., Huang, T., Yamaguchi, M., Murata, H. (2014). Nanostructured poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) films with tunable dimensions through self-assembly with polystyrene. “Polymer (United Kingdom)”,Elsevier Ltd,**55**(9), 2213–2219.
 70. Wang, W., Zhang, W., Zhang, D., Wang, G.P. (2017). A low-cost, high-efficiency light absorption structure inspired by the: Papilio ulysses butterfly. “RSC Advances”,**7**(37), 22749–22756.
 71. Wang, X. (2014). High-Efficiency Solar Cells
 72. Wirix, M.J.M., Bomans, P.H.H., Hendrix, M.M.R.M., Friedrich, H., Sommerdijk, N.A.J.M., de With, G. (2015). Visualizing order in dispersions and solid state morphology with Cryo-TEM and electron tomography: P3HT : PCBM organic solar cells. “J. Mater. Chem. A”,**3**(9), 5031–5040.
 73. Wong, M.K., Wong, K.Y. (2013). Investigation of the factors affecting the power conversion efficiency of all-solution-processed “bilayer” P3HT:PCBM solar cells. “Synthetic Metals”,Elsevier B.V.,**170**(1), 1–6.
 74. Wu, B. (2017). SPRINGER BRIEFS IN APPLIED SCIENCES AND Plasmonic Organic Solar Cells Charge Generation and Recombination
 75. Xiao, T., Fungura, F., Cai, M., Andereg, J.W., Shinar, J., Shinar, R. (2013). Improved efficiency and stability of inverted polymer solar cells with a solution-processed BPhen interlayer and polystyrene beads. “Organic Electronics: physics, materials, applications”,Elsevier B.V.,**14**(10), 2555–2563.
 76. Yin, Z., Wei, J., Zheng, Q. (2016). Interfacial Materials for Organic Solar Cells: Recent Advances and Perspectives. “Advanced Science”,**3**(8), 1–37.
 77. Yuan, Y., Reece, T.J., Sharma, P., Poddar, S., Ducharme, S., Gruverman, A., Yang, Y., Huang, J. (2011). Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers. “Nature Materials”,Nature Publishing Group,**10**(4), 296–302.

78. Zhang, F., Song, J., Chen, M., Liu, J., Hao, Y., Wang, Y., Qu, J., Zeng, P. (2016). Enhanced perovskite morphology and crystallinity for high performance perovskite solar cells using a porous hole transport layer from polystyrene nanospheres. "Phys. Chem. Chem. Phys.", Royal Society of Chemistry, **18**(48), 32903–32909.
79. Zhang, H., Shi, J., Zhu, L., Luo, Y., Li, D. (2018). Nano Energy Polystyrene stabilized perovskite component , grain and microstructure for improved efficiency and stability of planar solar cells. "Nano Energy", Elsevier Ltd, **43**(October 2017), 383–392.