



---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS EN LA CAPA P3HT:PCBM PARA  
APLICACIONES EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS”**

**TESIS**

PRESENTADA POR:

**M.I. DAVID ANDRÉS CANTO REYES**

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

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2021

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

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado para la realización del presente trabajo doctoral, otorgado a partir de la beca de posgrado CONACYT número 293591 (CVU 559551).

A mi asesora la Dra. Milenis Acosta Díaz, por la paciencia, los conocimientos y el apoyo que me brindó a lo largo de este doctorado.

A la FIUADY por brindarme la infraestructura necesaria para la realización de este trabajo de investigación, así como a mis profesores que me dieron los conocimientos para poder llevar a cabo este proyecto.

Al Dr. Victor Rejón por el acceso al LANNBIO y por su apoyo técnico en la obtención de los análisis SEM y EDX realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (**Financiado por Fomix-Yucatán y Conacyt**), Cinvestav-IPN. Unidad Mérida.

## Lista de publicaciones

Los resultados de este trabajo fueron publicados en:

- Journal of Materials Science: Materials in Electronics (ISSN: 0957-4522) Número 13, volumen 29, bajo el título **“Room-temperature ITO electrodes evaluated for organic solar cells using a photonic flux density figure of merit”**. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9188-8>.
- Gold Bulletin, (ISSN: 2190-7579) bajo el título **“Photocurrent enhancement estimation of P3HT:PCBM:Ag films as a function of gold nanoparticles concentration”**. <https://doi.org/10.1007/s13404-020-00284-z>
- Estos resultados también fueron presentados en el XXVIII International Materials Research Congress 18-23 de Agosto de 2019, Cancún, México, con el título: **“Optical Absorption Enhancement of P3HT:PCBM Films through Gold Nanoparticles”**.  
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34417.30563>

Otras publicaciones relacionadas en las que ha contribuido el autor:

- Materials Letters (ISSN: 1873-4979) **“Optical absorption enhancement of P3HT:PCBM films through nanocavities using polystyrene as a template”**. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.106>
- Materials Letters (ISSN: 1873-4979) **“Electrical percolation threshold evaluation of silver thin films for multilayer WO<sub>3</sub>/Ag/WO<sub>3</sub> transparent conductive oxide”**. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126913>
- Journal of Materials Science: Materials in Electronics (ISSN: 0957-4522) **“Influence of top layer thickness on the performance of WO<sub>3</sub>/Ag/WO<sub>3</sub> transparent electrodes”**. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06422-3>

## Resumen

El presente trabajo se centra en estudiar la influencia de la adición de nanopartículas en la capa P3HT:PCBM con el objetivo de evaluar su impacto en sus propiedades optoelectrónicas. Para este efecto se propone una metodología orientada a su uso en celdas solares orgánicas para estimar cuánto se pueden aumentar las fotocorrientes mediante la adición de nanopartículas en la mezcla P3HT:PCBM.

Para ello se emplearon diversos materiales y concentraciones de nanopartículas, así mismo fue necesario el diseño, fabricación y caracterización de un óxido conductor transparente (TCO) con los requerimientos específicos para ser implementado en una celda solar orgánica y poder estimar así la densidad de fotocorriente en su capa activa, al ser añadidas las nanopartículas.

El efecto de la variación de la concentración de nanopartículas sobre las propiedades opto-eléctricas y morfológicas de estas películas se analizó mediante el uso de varias herramientas de caracterización como microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia UV-Vis, análisis de fotoluminiscencia, entre otros. Para estimar la contribución de la variación de la absorción óptica, se calcularon las fotocorrientes teóricas generadas para estas películas como capas activas utilizando una ecuación de densidad de flujo fotónico.

Con esta metodología es posible estimar la cantidad de energía que puede ser recolectada con una determinada concentración de nanopartículas, posibilitando así estimar la cantidad de energía que se puede obtener con una concentración y composición determinada de nanopartículas. Se obtuvieron mejoras de hasta un 26% en comparación con las películas sin nanopartículas añadidas.

## Abstract

This work analyzes the addition of nanoparticles influence in the organic P3HT:PCBM active layer with the objective of evaluating its impact on its optoelectronic properties. For this purpose, a methodology to estimate how much the photocurrent can be increased by adding nanoparticles in the P3HT:PCBM mixture is proposed.

For this, various materials and nanoparticles concentration were used, as well as the design, manufacture and characterization of a transparent conductive oxide (TCO) with the specific requirements to be implemented in an organic solar cell and thus be able to estimate its photocurrent density.

The effect of the variation of the nanoparticles concentration on the optoelectronic and morphological properties of these films was analyzed by using several characterization tools such as atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis spectroscopy, photoluminescence, among others. To estimate the contribution of the variation in optical absorption, the theoretical photocurrent generated for these films were calculated as active layers using a photon flux density equation.

With this methodology it is possible to estimate the amount of energy that can be collected with a certain concentration of nanoparticles, thus making it possible to estimate the amount of energy that can be obtained with a certain concentration and composition of nanoparticles. Improvements of up to 26% were obtained compared to films without added nanoparticles.

# Índice

Agradecimientos.....	III
Lista de publicaciones.....	IV
Resumen.....	V
Abstract.....	VI
Índice.....	VII
Índice de figuras.....	IX
Índice de Tablas.....	XI
Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1 Estado del arte.....	3
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Justificación.....	4
Capítulo 2 Antecedentes.....	6
2.1 Conceptos básicos.....	6
2.2 Óxidos conductores transparentes (TCO).....	11
2.3 Figuras de mérito.....	11
2.4 Celdas Solares.....	12
2.5 Semiconductores orgánicos.....	14
2.5.1 P3HT.....	15
2.5.2 PCBM.....	15
2.5.3 Orto-Diclorobenceno.....	15
2.6 Celdas Solares orgánicas.....	16
2.7 Mecanismos de pérdidas.....	19
2.8 Estabilidad.....	19
2.9 Películas delgadas.....	21
2.10 Técnicas de crecimiento de películas delgadas.....	21
2.11 Erosión catódica (Sputtering).....	22
2.12 Depósito por rotación de sustrato o spin coating.....	23
Capítulo 3 Nanomateriales.....	24

3.1 Nanomateriales .....	24
3.2 Nanopartículas .....	24
3.3 Plasmones superficiales.....	26
3.4 Nanopartículas en celdas solares orgánicas.....	28
Capítulo 4 Metodología .....	31
4.1 Fabricación de las películas delgadas .....	31
4.1.1 Equipo de RF Sputtering.....	31
4.1.2 Limpieza y corte de sustratos .....	31
4.1.3 Crecimiento de películas delgadas mediante RF Sputtering .....	33
4.1.4 Deposición de la mezcla orgánica mediante spin coating.....	35
4.2 Caracterización de las películas delgadas .....	38
4.2.1 Análisis morfológico .....	38
4.2.2 Análisis estructural.....	39
4.2.3 Propiedades ópticas .....	40
4.2.4 Cálculo de band gaps usando el formalismo de Tauc .....	41
4.2.5 Análisis de Fotoluminiscencia (PL) .....	43
4.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	43
Capítulo 5 Fabricación y evaluación del TCO .....	45
5.1 Procedimiento experimental.....	45
5.2 Resultados y discusiones.....	46
Capítulo 6 Mejora de la fotocorriente de películas P3HT:PCBM:Au en función de la concentración de nanopartículas añadidas .....	55
6.1 Procedimiento experimental.....	56
6.2 Resultados y discusiones.....	58
Capítulo 7 Conclusiones.....	64
Capítulo 8 Referencias .....	66
Capítulo 9 ANEXO 1.....	73
Capítulo 10 ANEXO 2.....	75
Capítulo 11 ANEXO 3.....	77

## Índice de figuras

Figura 1.1 Cronología de las eficiencias de conversión reportadas en celdas solares fotovoltaicas según el <i>National Renewable Energy Laboratory</i> (NREL 2021).....	4
Figura 2.1. Estructura de bandas de un semiconductor. ....	6
Figura 2.2. Estructura de mandas de un semiconductor de gap directo.....	9
Figura 2.3. Estructura de mandas de un semiconductor de Gap indirecto. ....	10
Figura 2.4. Efecto fotoeléctrico (Honsberg y Bowden 2019), imagen modificada. ....	13
Figura 2.5. Comportamiento de cargas en una juntura PN (Honsberg y Bowden 2019), imagen modificada. ....	13
Figura 2.6. Movimiento de cargas cuando se aplica un voltaje en directo (Honsberg y Bowden 2019), imagen modificada. ....	14
Figura 2.7. Recolección de las cargas foto-generadas en los contactos (Honsberg y Bowden 2019), imagen modificada. ....	14
Figura 2.8. Estructura de bandas de un semiconductor orgánico. ....	15
Figura 2.9. Configuración de heterounión de bicapa. ....	18
Figura 2.10. Configuración de heterounión de volumen. ....	18
Figura 2.11. Transporte de las cargas fotogeneradas en la configuración heterounión de volumen. ....	18
Figura 2.12. Clasificación de las técnicas de deposición de películas delgadas, marcadas en rojo las que fueron empleadas en este trabajo. ....	21
Figura 2.13. Sistema RF Sputtering, Laboratorio de materiales, FIUADY. ....	22
Figura 2.14. Deposición por rotación de sustrato. ....	23
Figura 3.1. Materiales con al menos una dimensión en el rango nanométrico. ....	24
Figura 3.2. a) Nanopartículas metálicas como puntos de dispersión. b) Nanopartículas metálicas incrustadas para mejora del campo eléctrico. c) Dispersión del flujo de la luz en dirección a 90° (De La Cruz et al. 2012)).....	27
Figura 3.3. a) Resonancia entre la luz incidente y el plasmón superficial de las NP. b) Luz alrededor de las nanopartículas debido a la resonancia de plasmones superficiales localizados (Lim et al. 2016). ....	27
Figura 4.1. Montaje del sistema Sputtering, Laboratorio de materiales, FIUADY..	33
Figura 4.2. Plasma típico de Argón, Laboratorio de materiales, FIUADY. ....	34
Figura 4.3. Depósito por rotación de sustrato, Laboratorio de materiales, FIUADY. ....	37
Figura 4.4. Tratamiento térmico posterior al depósito, Laboratorio de materiales, FIUADY. ....	37
Figura 4.5. Microscopio de fuerza atómica Nanosurf, Laboratorio de materiales, FIUADY. ....	39
Figura 4.6. Difractómetro Simens D-5000 del CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida. .	40
Figura 4.7. Espectroscopia UV-Vis, Laboratorio de materiales, FIUADY. ....	41
Figura 4.8. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7601F (FESEM) del CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida.....	44

Figura 5.1. Patrón XRD para películas ITO cultivadas en diferentes P <sub>Ar</sub> . Los picos de difracción correspondientes a la fase cúbica de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> están indexados, (JCPDS 060416), (File 1967). .....	46
Figura 5.2. Imágenes AFM para películas de ITO crecidas a diferentes P <sub>Ar</sub> . .....	47
Figura 5.3. Transmitancia en función de la longitud de onda para diferentes P <sub>Ar</sub> . ..	48
Figura 5.4. $\alpha^2$ en función de $h\nu$ para películas ITO crecidas a diferentes P <sub>Ar</sub> . .....	49
Figura 5.5. Resistividad y figura de mérito de densidad de flujo fotónico de las películas de ITO en función de P <sub>Ar</sub> . .....	51
Figura 6.1. Imágenes AFM de vista superior y sección transversal para películas con diferentes concentraciones de AuNP. ....	58
Figura 6.2. Mediciones de SEM y EDS realizadas en dos áreas de la película S1. a) Sobre la mezcla P3HT: PCBM y b) sobre el grupo de nanopartículas de oro... ..	59
Figura 6.3. Espectros de absorción de películas de P3HT: PCBM: Au a diferentes concentraciones de AuNP. ....	60
Figura 6.4. Espectros de fotoluminiscencia de películas P3HT: PCBM: Au con diferentes concentraciones de AuNP. ....	61
Figura 6.5. Coeficiente de absorción en función de la energía para las películas P3HT: PCBM: Au con diferentes concentraciones de AuNP. ....	62

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Reactivos empleados en la fabricación de la capa activa de la celda solar orgánica empleada en este trabajo. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 2.</b> Rugosidad superficial y propiedades eléctricas de películas de ITO depositado mediante RF sputtering a distintas $P_{Ar}$ .....	50
<b>Tabla 3.</b> Densidad de fotocorriente de películas de ITO crecidas a diferentes presiones de Ar comparadas con el ITO ideal y los valores correspondientes de figura de mérito de densidad de flujo fotónico. ....	52
<b>Tabla 4.</b> Rugosidad superficial ( $S_a$ ) y propiedades eléctricas de las películas ITO depositadas por RF sputtering a varias presiones de argón. ....	53
<b>Tabla 5.</b> Clasificación de simuladores solares de acuerdo a IEC 60904-9 Ed. 2.0. Fuente: <a href="http://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/illumination-sources">http://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/illumination-sources</a> . ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 6.</b> Valores de densidad de fotocorriente teóricos para películas P3HT:PCBM:Au y band gap. ....	62

## Capítulo 1 Introducción

Debido al reciente incremento de los precios de los combustibles fósiles y a la cantidad de gases invernadero liberados a la atmósfera derivados de la quema de estos combustibles, ha surgido la necesidad de buscar fuentes de generación de energía más baratas, limpias y sustentables. Una de las principales fuentes de energía capaz de ser explotada inagotablemente y que representa una de las opciones más viables, es la generación fotovoltaica, cuyo método más difundido es el empleo de celdas solares basadas en silicio, las cuales aprovechan el efecto fotoeléctrico para transformar la luz del sol en electricidad.

Las celdas solares inorgánicas basadas en silicio suponen una tecnología bastante madura, cuyos inicios se remontan a los años cincuenta cuando los laboratorios Bell desarrollaron con éxito y patentaron las primeras celdas solares (Chapin, Fuller, y Pearson 1954). En la actualidad se puede encontrar este tipo de celdas en innumerables aplicaciones y dispositivos que van desde relojes y calculadoras hasta satélites y estaciones espaciales.

Pese a las relativamente altas eficiencias y otras cualidades de las celdas solares inorgánicas, éstas poseen una importante desventaja, su construcción y la síntesis de los materiales involucrados en su fabricación requieren de condiciones altamente especializadas lo cual representa un alto costo de fabricación y por ende no pueden ser comercializadas masivamente, sencillamente porque para ciertas aplicaciones sus costos y consecuentemente su precios en el mercado, no son competitivos con las fuentes convencionales (Ajayan et al. 2020).

Una alternativa para contrarrestar los altos costes de la generación fotovoltaica es implementar materiales semiconductores orgánicos que replacen al silicio. Existe ya un antecedente de la implementación de materiales semiconductores orgánicos de manera exitosa en dispositivos optoelectrónicos como es el caso de los bien conocidos OLED's (*Organic Light-Emitting Diode*) los cuales emulan el comportamiento de los LED's inorgánicos y aunque no sustituyen por completo a éstos, sin duda representan una opción muy competitiva y más económica.

A diferencia de los OLED's, las celdas fotovoltaicas orgánicas aún se encuentran en una etapa muy temprana de su desarrollo, y si bien las dos tecnologías emplean materiales semiconductores orgánicos como principal componente, se requiere todavía una gran inversión en investigación y desarrollo para que las tecnologías detrás de las celdas solares orgánicas alcancen un grado de madurez comparable a los OLED's que en la actualidad se emplean en muchísimas aplicaciones como lo son pantallas delgadas y flexibles para televisiones, celulares, displays, etc. y se producen masivamente para satisfacer la creciente demanda que los consumidores han impuesto.

La importancia de desarrollar metodologías que permitan mejorar los procesos utilizados en la fabricación de celdas solares orgánicas radica en que éstas representan una alternativa potencialmente más económica a las celdas basadas en materiales inorgánicos ampliamente utilizadas. Actualmente diversos grupos de investigación enfocan sus esfuerzos en el desarrollo de materiales orgánicos orientados a la fabricación de celdas, siendo los principales retos, el incremento de sus eficiencias de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción de sus costos de fabricación, incremento de la vida útil, entre otros.

En un solo día el sol provee a la tierra de mucha más energía de la que la humanidad necesita para satisfacer su consumo de electricidad. Solo se necesitaría convertir un muy pequeño porcentaje de ésta para cubrir los requerimientos energéticos de la población mundial durante un año. Si se lograran abaratar suficientemente los costos de los sistemas de generación fotovoltaica y se pudieran comercializar masivamente de manera que cualquier persona, pueblo o nación pudiera tener acceso a ellos, la dependencia de la humanidad a las fuentes no renovables de energía disminuiría en gran medida, trayendo consigo incontables beneficios incluyendo la supresión de emisiones de efecto invernadero a la atmósfera ayudando así a mitigar el cambio climático.

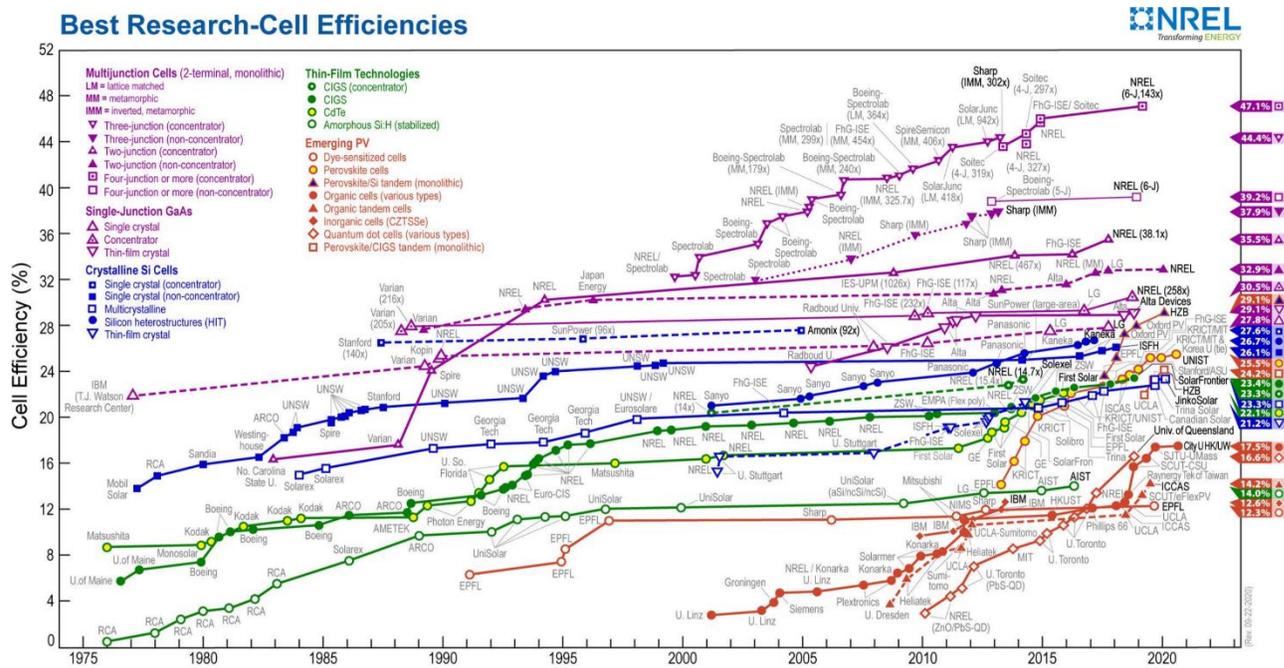
Actualmente existen reportes en la literatura de numerosas configuraciones para fabricar celdas a partir de polímeros semiconductores es decir, materiales

orgánicos. Siendo las celdas solares híbridas (compuestas por una parte orgánica y una parte inorgánica) las que reportan las eficiencias más altas(NREL 2021).

### **1.1 Estado del arte**

En la figura 1.1 se observa la evolución de los valores de las eficiencias de conversión de celdas fotovoltaicas empleando diferentes tecnologías de obtención. Como se puede apreciar, la razón a la cual se incrementan las eficiencias de las celdas solares orgánicas (representadas en la gráfica por el círculo sólido de color naranja bajo las siglas OPVs por sus siglas en inglés *Organic Photovoltaics*), aumentó en los últimos años de manera casi exponencial, se observa que en el periodo comprendido entre 2004 y 2020, es decir, un periodo de 16 años, aumentaron las eficiencias reportadas de un 4% a un 17.5%, en algunas variantes de celdas solares orgánicas, tal como es el caso de las celdas solares híbridas.

A medida que el incremento de la eficiencia y de la vida útil de las celdas OPVs aumente, permitirán a mediano plazo competir con la tecnología inorgánica convencional. Actualmente el tiempo de vida de las celdas solares orgánicas producidas en los laboratorios varía entre semanas a meses, aproximándose cada vez más al año, compárese esta duración con la de materiales inorgánicos que es de 15-20 años y sin duda se puede observar que existe un gran margen para su perfeccionamiento.



**Figura 1.1** Cronología de las eficiencias de conversión reportadas en celdas solares fotovoltaicas según el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL 2021).

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo General

Estudiar y establecer una metodología mediante la adición de nanopartículas que permita mejorar las propiedades ópticas de la mezcla P3HT:PCBM como capa activa.

### 1.2.2 Objetivos específicos

1. Metodología para la obtención de TCO a temperatura ambiente para aplicación en OPV
2. Diseñar e implementar técnicas que permitan añadir nanopartículas en la mezcla P3HT:PCBM para optimizar sus propiedades ópticas.
3. Caracterización opto-eléctrica de películas delgadas
4. Correlacionar propiedades morfológicas y ópticas con los cálculos de las fotocorrientes teóricas generadas por estas películas.

## 1.3 Justificación

La necesidad de encontrar estrategias que permitan mejorar el desempeño de las celdas solares orgánicas es un desafío que ha motivado los esfuerzos de muchos

investigadores en el área de ciencia de materiales. Una forma de mejorar la eficiencia de las celdas solares es encontrar una forma eficaz de atrapar la luz en la capa activa. Existen diferentes métodos para abordar este reto, la modificación de la absorción óptica mediante diferentes procesos como el uso de la nanoestructuración y la adición de nanopartículas en la capa activa son ejemplos de estrategias que se han considerado para este propósito.

A pesar de que los récords de eficiencia de conversión de energía de las celdas orgánicas son más modestos que los de otras tecnologías, su potencial para ser fabricadas a un mucho menor costo es muy prometedor. Por tanto, desde el punto de vista económico, se justifica esta investigación ya que si se logra mejorar la absorción óptica de la capa activa, es posible mejorar la cantidad de energía que puede ser obtenida de las celdas, lo cual impacta directamente en su eficiencia, posibilitando la fabricación de celdas orgánicas a un menor costo en comparación con las celdas inorgánicas, esto es debido principalmente a que las condiciones de manufactura que se requieren son en general menos especializadas comparadas con su contraparte inorgánica. Al no necesitar infraestructura especializada y costosa como cuartos ultra limpios requeridos en la fabricación de las celdas tradicionales, las celdas solares orgánicas pueden ser accesibles a organizaciones con pocos recursos e infraestructura, proveyéndolas de una fuente de energía atractiva.

## Capítulo 2 Antecedentes

### 2.1 Conceptos básicos

#### Bandas de energía

En física del estado sólido se conoce como bandas de energía a la estructura electrónica de un material como una estructura de bandas electrónicas. Este modelo se basa en el hecho de que en una molécula los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares.

Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independiente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas que se conocen como bandas prohibidas o “*Band Gap*” en donde ningún electrón puede estar, ver figura 2.1.

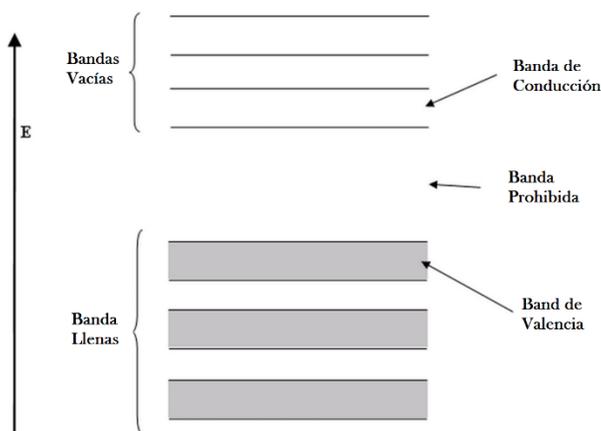


Figura 2.1. Estructura de bandas de un semiconductor.

La banda de valencia (BV) está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica. La banda de

conducción (BC) está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica (Kittel, McEuen, y McEuen 1996).

### **Conductores y aislantes**

Para que un material sea buen conductor de la corriente eléctrica debe haber poca o ninguna separación entre la BC y la BV (que pueden llegar a solaparse), de manera que los electrones puedan saltar entre las bandas fácilmente.

Cuando la separación entre bandas es muy amplia, el material se comportará como un aislante ya que se requiere de gran cantidad de energía para que los electrones que están en la BV alcancen la BC (Kittel, McEuen, y McEuen 1996).

### **Semiconductores**

En ocasiones, la separación entre bandas permite el salto entre las mismas de solo algunos electrones bajo ciertas condiciones. En estos casos, el material se comporta como un semiconductor.

Se conocen como semiconductores a los materiales que conducen la electricidad solo bajo ciertas condiciones específicas, es decir, dependiendo de diversos factores se pueden comportar como conductores o como aislantes.

Algunos de los factores que intervienen en el comportamiento conductor o aislante de un semiconductor son diferencia de potencial, campo magnético, presión, temperatura, etc. El elemento semiconductor más empleado actualmente es el silicio, éste se emplea en innumerables aplicaciones de la electrónica e ingeniería. El transistor es uno de los dispositivos más conocidos que emplean semiconductores para su funcionamiento.

### **Energía del gap**

La energía del gap en semiconductores es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, se puede entender también como la energía necesaria para llevar un electrón de un estado base a un estado excitado. La energía del gap es característica de cada material. En la literatura generalmente se presentan sus valores en electronvoltios.

## **Tipos de semiconductores**

Dependiendo de la concentración de portadores de carga (electrones o huecos), un semiconductor puede ser intrínseco o extrínseco. Se conoce como semiconductor intrínseco a aquel cuya concentración de electrones y huecos es la misma.

Si a un semiconductor intrínseco se le dopa con un pequeño porcentaje de impurezas, generalmente átomos de elementos del grupo III (3 electrones de valencia) o del grupo V (5 electrones de valencia) de la tabla periódica, se le conoce como semiconductor extrínseco. Estas impurezas sustituyen átomos de la red cristalina del semiconductor intrínseco y generan concentraciones mayoritarias (varios órdenes de magnitud superior) de:

- Huecos (déficit de electrones en la red cristalina) en el caso de dopaje con elementos del grupo III a lo que se le conoce como semiconductor dopado tipo P.
- Electrones de sobra en la red cristalina, en el caso de dopaje con elementos del grupo V a lo que se le conoce como semiconductor dopado tipo N.

## **Electrones y huecos**

La conducción en un semiconductor no solamente es debida a los electrones en la banda de conducción, sino también al movimiento de huecos en la banda de valencia. Cuando un electrón gana la energía necesaria para romper su enlace covalente, éste salta de la banda de valencia a la banda de conducción y deja en su lugar un hueco en la banda de valencia. Cuando un hueco en la banda de valencia es creado por el movimiento de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, el resultado es una combinación de electrón y el hueco llamado un par electrón-hueco (estado excitado, también conocido como excitón). Los electrones generalmente tienen un movimiento en una dirección en la banda de conducción y los huecos van en la dirección opuesta en la banda de valencia (Nelson, Kirkpatrick, y Ravirajan 2004).

## Materiales de band gap directo e indirecto

La banda prohibida de un semiconductor puede ser de transición directa o indirecta. El estado de mínima energía en la banda de conducción y el estado de máxima energía en la banda de valencia están cada uno caracterizado por un parámetro conocido como vector  $k$  o vector de onda, que está relacionado con los electrones en la red cristalina.

Si en un semiconductor el valor del vector de onda  $k$  en el que se ubica el máximo energético de la banda de valencia coincide con el valor del vector de onda  $k$  en el que se ubica el mínimo energético de la banda de conducción se conoce como semiconductor de gap directo, ver figura 2.2.

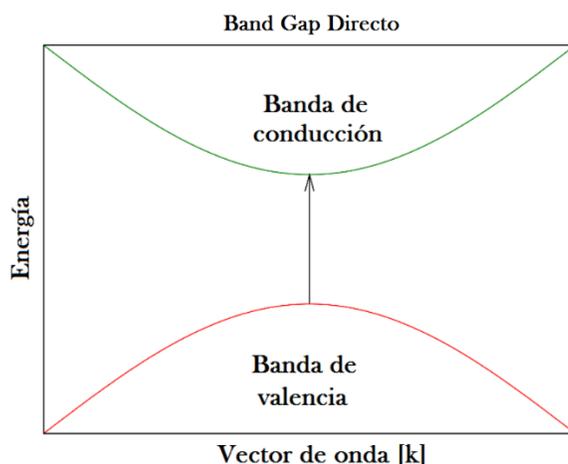
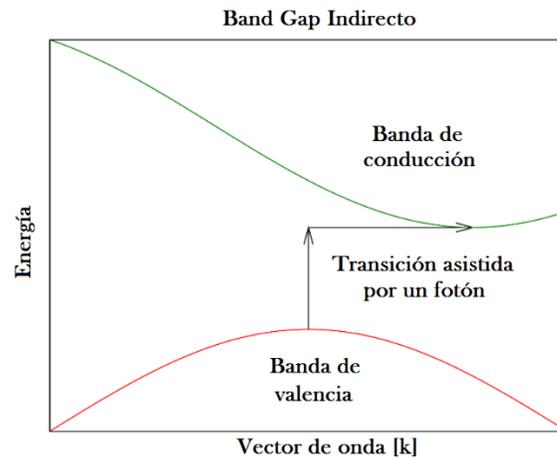


Figura 2.2. Estructura de bandas de un semiconductor de gap directo.

Si en cambio, en un semiconductor el valor del vector de onda  $k$  en el que se ubica el máximo energético de la banda de valencia no coincide con el valor del vector de onda  $k$  en el que se ubica el mínimo energético de la banda de conducción se conoce como semiconductor de gap indirecto, ver figura 2.3.



**Figura 2.3.** Estructura de mandas de un semiconductor de Gap indirecto.

Cuando un electrón en un semiconductor se encuentra en un estado excitado es decir, posee una energía igual o mayor a la brecha entre la banda de conducción y la banda de valencia (band gap), existe en la red cristalina un par electrón-hueco o excitón, el cual como se había mencionado anteriormente no es más que un electrón que ha saltado de la banda de conducción a la banda de valencia dejando atrás una posición vacía en la red cristalina. Este par puede regresar a su estado no excitado disipando el excedente de energía que posee en su estado excitado. Cuando esto ocurre el electrón libre regresa a la posición vacía que dejó en la red cristalina, eliminando así el hueco.

En los semiconductores de gap directo éste excedente de energía puede ser disipado mediante la emisión de un fotón cuya longitud de onda es igual a la energía que separa la banda de valencia de la banda de conducción. Este fenómeno se conoce como recombinación directa y es muy importante para algunas aplicaciones como el caso de los LEDs, en el que dependiendo de la elección del material se pueden seleccionar diferentes energías del band gap y consecuentemente la longitud de onda a la que se da la recombinación, esto se traduce en la capacidad de controlar el color de la luz generada.

En un semiconductor de gap indirecto en cambio, es necesaria la contribución de un fonón para que se lleve a cabo la recombinación.

## 2.2 Óxidos conductores transparentes (TCO)

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son óxidos metálicos generalmente dopados con otros elementos que se crecen sobre sustratos transparentes a manera de película delgada, éstos se utilizan en dispositivos optoelectrónicos como pantallas planas y dispositivos electro-crómicos y fotovoltaicos (orgánicos e inorgánicos). Normalmente, estas películas utilizan materiales que tienen una transmitancia óptica superior al 80%, así como alta conductividad eléctrica para un eficiente transporte de portadores de carga. En general, los TCO para su uso en celdas solares deben tener una concentración mínima de portadores de carga del orden de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y una banda prohibida superior a 3.2 eV para evitar la absorción de luz en la mayoría de los espectros solares (Minami 2005).

Los óxidos conductores transparentes (TCO) han sido objeto de intensas investigaciones en las últimas décadas debido a su potencial uso en diferentes ramas de la industria. El óxido de indio-estaño (ITO) es el mejor ejemplo de un TCO moderno. Es uno de los compuestos más utilizados en la industria fotovoltaica de película delgada. Sus principales propiedades son: 85% de transmitancia óptica en el rango de 400 a 1000 nm, resistividad eléctrica del orden de  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$  a 300 K y una banda prohibida aproximada de 3,75 eV (Rao y Kashyap 2006; Terzini, Thilakan, y Minarini 2000).

Los TCO generalmente se crecen como películas delgadas sobre sustratos de vidrio. Para lograr este objetivo, se utilizan varias técnicas de crecimiento. Por ejemplo, evaporación térmica (Fung et al. 2012), ablación láser (Yap et al. 2016), pulverización catódica, pirólisis química (Al-hamdani 2014), sol-gel (Hammad 2009), entre otros. La erosión catódica o RF sputtering es la técnica de crecimiento más utilizada en el campo de los TCO ya que produce películas delgadas con alta homogeneidad, adherencia, repetibilidad y escalado industrial.

## 2.3 Figuras de mérito

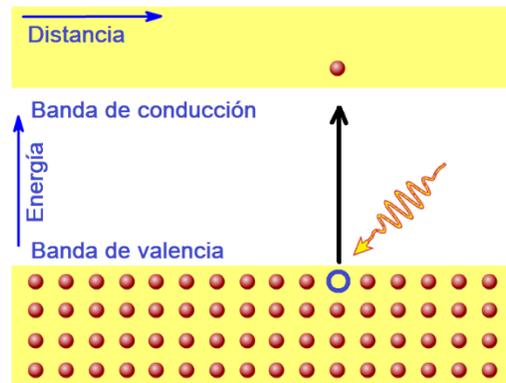
Las figuras de mérito se utilizan para establecer una relación de compromiso entre las propiedades ópticas y eléctricas optimizadas para un TCO, siendo la más utilizada en la literatura la figura de mérito de Haacke (Haacke 1976). La figura de

mérito de la densidad de flujo fotónico (PFD) reportada por Méndez-Gamboa et. al. (Mendez-Gamboa et al. 2016), sin embargo, proporciona más información ya que incluye en su análisis el desempeño de un TCO a lo largo de diferentes longitudes de onda en comparación con la figura de mérito de Haacke que solo evalúa el desempeño a una longitud de onda específica de 500 nm. Como más adelante se discutirá a fondo en el capítulo 4, en este trabajo fueron desarrollados nuestros propios TCOs de ITO, específicamente diseñados para ser empleados en celdas solares orgánicas de P3HT:PCBM, para este efecto, se utilizó la figura de mérito de flujo fotónico para evaluar su rendimiento.

## **2.4 Celdas Solares**

Una celda solar es un dispositivo que convierte directamente la luz solar en electricidad mediante el efecto fotovoltaico. La luz incidente produce una corriente y un voltaje para generar energía eléctrica. En primer lugar, se requiere un material en el cual la luz solar sea capaz de proporcionar energía a los electrones de la banda de valencia y llevarlos de un estado base a un estado de excitación mediante su absorción.

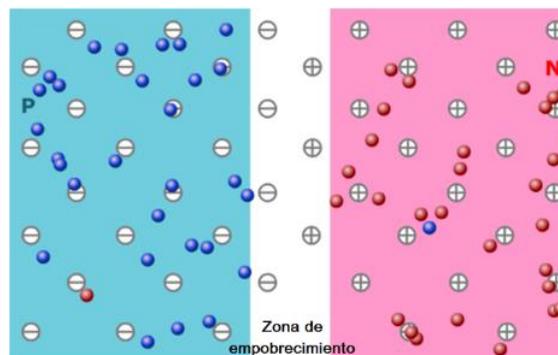
No cualquier longitud de onda es capaz de generar este estado de excitación, es decir, para que la luz sea absorbida y se lleve a cabo el efecto fotovoltaico (los fotones sean capaces de transferir su energía a los electrones), la longitud de onda incidente debe poseer una cantidad de energía mayor o igual que la del band gap. Una longitud de onda con menor energía que la del band gap no sería capaz de proporcionar la energía necesaria para lograr que el electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción, ver figura 2.4.



**Figura 2.4.** Efecto fotoeléctrico (Honsberg y Bowden 2019), imagen modificada.

En segundo lugar, una vez que se ha generado este estado excitado o par electrón-hueco, una celda solar debe generar las condiciones necesarias para separar las cargas positivas (huecos) y negativas (electrones) a través de un circuito externo.

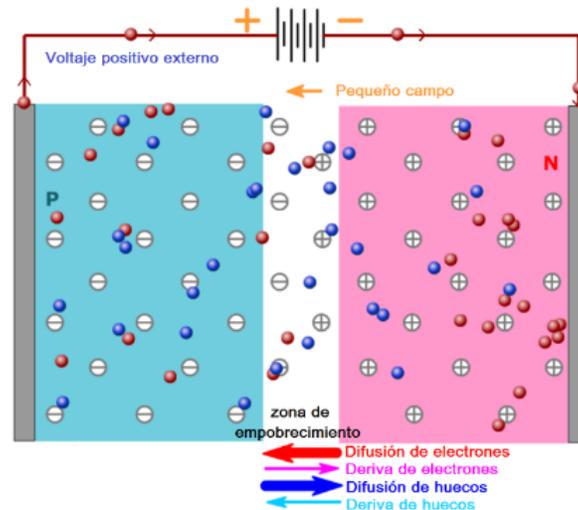
Una celda solar, al igual que un diodo, está constituida por una unión de materiales semiconductores dopados positiva y negativamente (unión PN). El resultado de unir materiales dopados positiva y negativamente es decir, semiconductores tipo N y tipo P, es que a través de un proceso de difusión se obtienen zonas con mayor y menor concentración de cargas eléctricas. En la región P se tiene una alta concentración de cargas positivas (huecos) y baja concentración de cargas negativas (electrones) mientras que en la región N se tiene una alta concentración de cargas negativas y una baja concentración de cargas positivas como se aprecia en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Comportamiento de cargas en una juntura PN (Honsberg y Bowden 2019), imagen modificada.

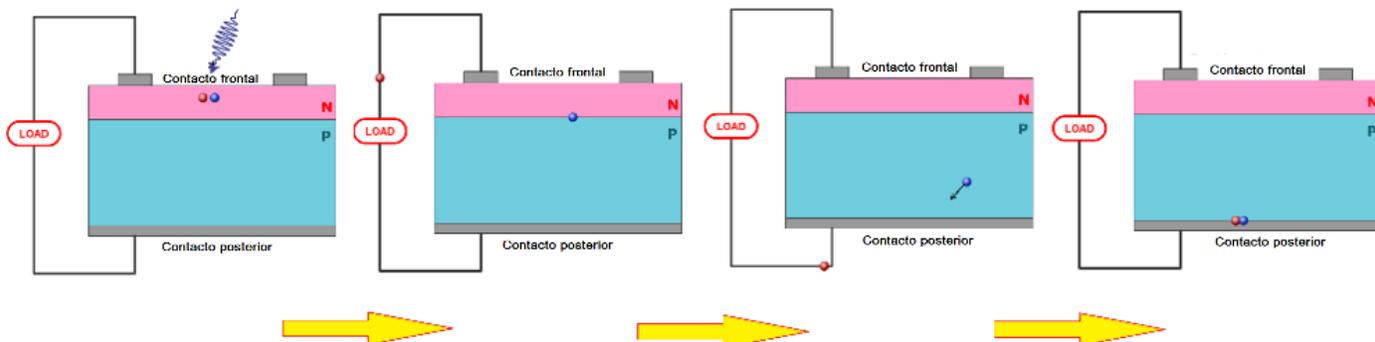
Tener regiones con mayor y menor concentración de cargas eléctricas a su vez, provoca la formación de un campo eléctrico. Es precisamente debido a este campo eléctrico que existen las condiciones necesarias para separar las cargas foto-generadas (pares electrón-hueco generados por el efecto fotovoltaico). Cuando se

conecta en directo un circuito externo a las terminales positiva y negativa de la celda se propician las condiciones para que fluya una corriente eléctrica entre sus terminales como se ilustra en la figura 2.6.



**Figura 2.6.** Movimiento de cargas cuando se aplica un voltaje en directo (Honsberg y Bowden 2019), imagen modificada.

Este flujo de cargas o corriente eléctrica se puede aprovechar para realizar trabajo y es precisamente esta la base de la operación de las celdas solares. Ver figura 2.7.

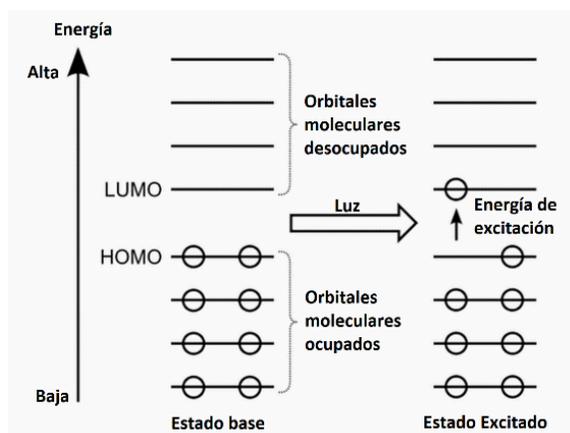


**Figura 2.7.** Recolección de las cargas foto-generadas en los contactos (Honsberg y Bowden 2019), imagen modificada.

## 2.5 Semiconductores orgánicos

Un semiconductor orgánico es un compuesto orgánico, generalmente bajo la forma de polímero, que presenta propiedades similares a las de los semiconductores inorgánicos. Al igual que en los semiconductores inorgánicos existen bandas de energía y bandas prohibidas, en el caso de los semiconductores orgánicos, la estructura análoga a la banda de valencia se conoce como banda HOMO por sus siglas en inglés (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y la estructura análoga a la

banda de conducción se conoce como banda LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Ver figura 2.8.



**Figura 2.8.** Estructura de bandas de un semiconductor orgánico.

La tabla 1 contiene los reactivos empleados para fabricar la capa activa de la celda orgánica, de los cuales los polímeros semiconductores orgánicos son el componente principal.

### 2.5.1 P3HT

Polímero Poly(3-hexylthiophene-2, 5diyl) con una pureza de 99.995% que funciona como semiconductor tipo n (donor)

### 2.5.2 PCBM

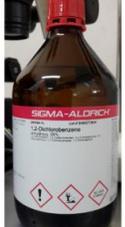
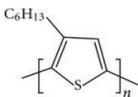
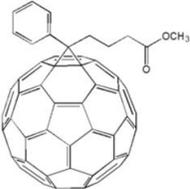
Fullereno Phenyl-C61-butyric acid methyl ester con una pureza de 99.5% como polímero semiconductor tipo p (aceptor)

### 2.5.3 Orto-Diclorobenceno

El 1,2-diclorobenceno, u ortodiclorobenceno (ODCB), es un compuesto orgánico de fórmula  $C_6H_4Cl_2$ . Es un líquido incoloro, insoluble en agua pero miscible con disolventes orgánicos. Es un derivado del benceno, con dos átomos de cloro adyacentes.

Se utiliza principalmente como precursor en la síntesis de agroquímicos, como disolvente preferido para disolver fullerenos.

**Tabla 1.** Reactivos empleados en la fabricación de la capa activa de la celda solar orgánica empleada en este trabajo.

	P3HT	PCBM	1,2 - Diclorobenceno
<b>Reactivo</b>			
<b>Estructura molecular</b>			

## 2.6 Celdas Solares orgánicas

Las celdas solares basadas en semiconductores orgánicos son interesantes por muchas razones. Una de las más importantes es que sus propiedades químicas y eléctricas pueden ser moduladas mediante la modificación de la estructura de sus precursores en innumerables combinaciones. Otra razón importante es el hecho de que las moléculas orgánicas tienen el potencial de ser sintetizadas de manera económica sin preocupación de la escasez de la materia prima, a diferencia de algunos materiales inorgánicos.

Los materiales orgánicos poseen la capacidad de ser depositados a temperatura ambiente, empleando técnicas químicas como sol-gel que consisten básicamente en hacer soluciones y depositarlas mediante procesos mecánicos como screen printing, o spin coating lo cual reduce considerablemente los costos de fabricación.

Debido a que los materiales orgánicos poseen coeficientes de absorción relativamente altos, en muchas aplicaciones es suficiente depositar películas delgadas de tan solo unos nanómetros de espesor para absorber una gran fracción de la luz incidente en el espectro de absorción del material.

El uso de películas delgadas de materiales orgánicos en celdas solares, además de reducir la cantidad de material necesaria para su construcción y por ende, sus costos de fabricación, proporciona otros beneficios como por ejemplo, la capacidad de fabricar celdas muy livianas y en algunos casos dependiendo de la elección del

sustrato es posible incluso, la fabricación de celdas flexibles, a diferencia de su contraparte inorgánica de silicio, que requiere espesores del orden de micras para poder operar de manera eficiente, lo cual representa un elevado porcentaje de sus costos de fabricación. Por estas y otras razones, las celdas solares orgánicas han ganado mucha atención en años recientes.

La primera celda solar basada en materiales orgánicos con una eficiencia de conversión cercana al 1% fue desarrollada por C.W. Tang durante su tiempo en Eastman Kodak. Tang colocó un material orgánico donador de electrones sobre otro material orgánico aceptor de electrones entre dos electrodos (Tang 1986).

De manera análoga a las celdas de silicio, cuando un fotón es absorbido en una juntura PN, un par electrón-hueco (excitón) es creado y debe ser disociado antes de recombinarse para generar una contribución en la corriente foto-generada, es decir debe viajar a través del material antes de colapsar. El tiempo de vida del excitón es muy pequeño, por lo que, si se desea obtener una alta probabilidad de recolectar el excitón, se debe minimizar en la medida de lo posible la distancia que debe de recorrer dentro del material. Estas distancias suelen oscilar entre 10 y 20 nanómetros.

En las celdas solares orgánicas existen diferentes configuraciones para estructurar la capa activa del material, es decir la juntura PN. La primera y la más simple se conoce como heterounión de bicapa en la cual se deposita una capa del material donador y subsecuentemente se deposita sobre ésta, una capa del material aceptor, tal como se puede apreciar en la figura 2.9.

La principal desventaja de esta configuración es que la distancia que tiene que recorrer el par electrón-hueco fotogenerado a través del material para poder ser recolectado por los electrodos es grande en comparación con la distancia que es capaz de recorrer en el tiempo que dura su vida y por tanto la probabilidad de que éste sea recolectado es baja.

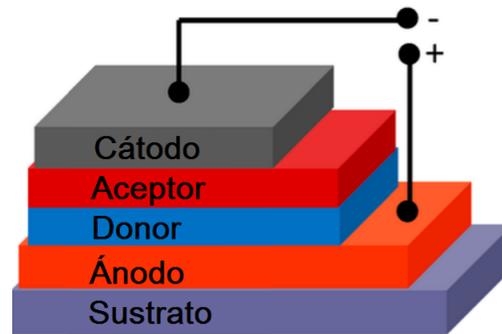


Figura 2.9. Configuración de heterounión de bicapa.

La siguiente configuración se conoce como heterounión de volumen la cual consiste en depositar una mezcla de los materiales donador y aceptador entre los electrodos, es decir no existen capas aisladas de cada material sino que en una sola se mezclan ambos como se aprecia en la figura 2.10.

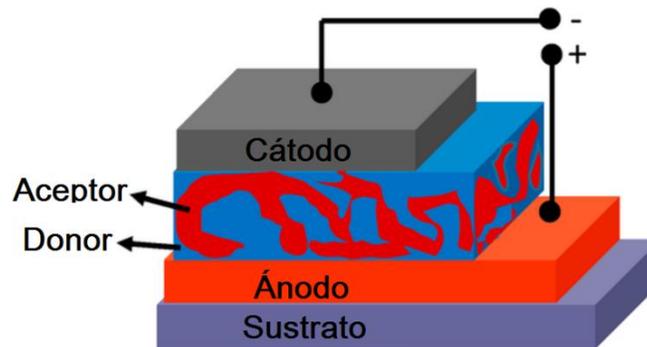


Figura 2.10. Configuración de heterounión de volumen.

La heterounión de volumen posee una gran ventaja comparativa, ya que esta configuración al estar ordenada en dominios, permite reducir de manera sustancial la distancia que las cargas fotogeneradas tienen que recorrer para ser recolectadas, ver figura 2.11.

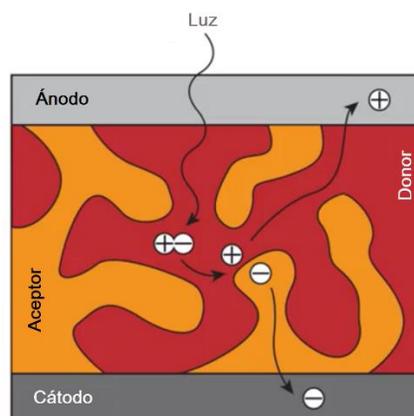


Figura 2.11. Transporte de las cargas fotogeneradas en la configuración heterounión de volumen.

## 2.7 Mecanismos de pérdidas

Los principales mecanismos de pérdida que explican la diferencia entre las eficiencias de conversión teóricas y las experimentales en celdas solares orgánicas son los siguientes:

1. Pérdidas ópticas. Una porción de la luz incidente es absorbida por materiales en la celda que no están involucradas en la generación de portadores de carga.
2. Pérdidas de excitones. Un porcentaje de los excitones (pares electrón-hueco) que son foto-generados no logran alcanzar las interfaces donoras y aceptoras.
3. Pérdidas por recombinación. Los portadores de carga se recombinan en los defectos de la película o las fronteras entre diferentes capas de la celda.
4. Pérdidas en la recolección. La movilidad de los portadores de carga no siempre es suficiente para alcanzar los electrodos antes de recombinarse.

De estos mecanismos de pérdidas, el principal por gran margen, es el mecanismo de pérdidas de excitones por recombinación en las interfaces donador/aceptor.

Otro reto para las celdas solares orgánicas es el hecho de que las eficiencias de conversión decrecen a medida que la superficie de la celda incrementa. Todos los records de eficiencia reportados en investigaciones se alcanzaron en celdas no mayores a 1 cm<sup>2</sup>. Incrementar el área de la celda aumenta la proporción de defectos en su superficie y por tanto la eficiencia decrece significativamente. Éste es sin duda uno de los problemas que hay que resolver si se pretende fabricar celdas a escala comercial.

## 2.8 Estabilidad

Uno de los principales obstáculos que enfrentan las celdas orgánicas es su relativamente corta vida útil. Si se desea competir con las celdas inorgánicas que se comercializan en la actualidad es necesario que sean capaces de ofrecer vidas útiles similares. Desafortunadamente las celdas orgánicas se quedan muy atrás en ese respecto (Nelson, Kirkpatrick, y Ravirajan 2004).

Las primeras celdas solares orgánicas reportaban vidas útiles de días e incluso horas, sin embargo en las últimas dos décadas se han reportado vidas medias de hasta 10,000 horas (Krebs y Norrman 2007). En un estudio realizado por Hauch et al., se reportó una celda orgánica probada en el exterior con una vida útil de más de un año (Hauch et al. 2008). La difusión de la humedad y oxígeno a través de las celdas orgánicas es reconocida como la principal causante de su degradación cuando son probadas en el exterior.

Norrman et al., desarrollaron un método para etiquetar isotópicamente oxígeno y agua lo cual permitió ubicar y cuantificar la difusión de estas moléculas a través del interior de la celda (Norrman y Krebs 2006). Otros estudios mostraron que el oxígeno entró a través del contacto posterior mediante *pinholes* microscópicos en la superficie del electrodo. La difusión del oxígeno y humedad ocurrió sin importar si la celda se encontraba o no iluminada, sin embargo, la oxidación de la capa inmediata anterior al electrodo se aceleró cuando la celda se encontraba expuesta a la luz.

Reacciones electroquímicas entre los electrodos son otra fuente de degradación, el contacto posterior generalmente es algún metal que usualmente reacciona en mayor o menor medida con el agua y oxígeno dependiendo del metal. A medida que el oxígeno difunde hacia el interior de la celda, una capa de óxido aislante se va formando entre el electrodo y la capa activa, lo que resulta en degradación de la celda (Glatthaar et al. 2007).

La fabricación en campanas presurizadas con gases inertes seguida de un inmediato encapsulamiento es una técnica comúnmente usada para maximizar la estabilidad y vida útil de las celdas orgánicas, desafortunadamente la producción a gran escala de estas celdas en ambientes inertes no es viable. Para que los costos de fabricación puedan ser competitivos, es esencial que todos los procesos se puedan llevar a cabo en ambientes normales.

## 2.9 Películas delgadas

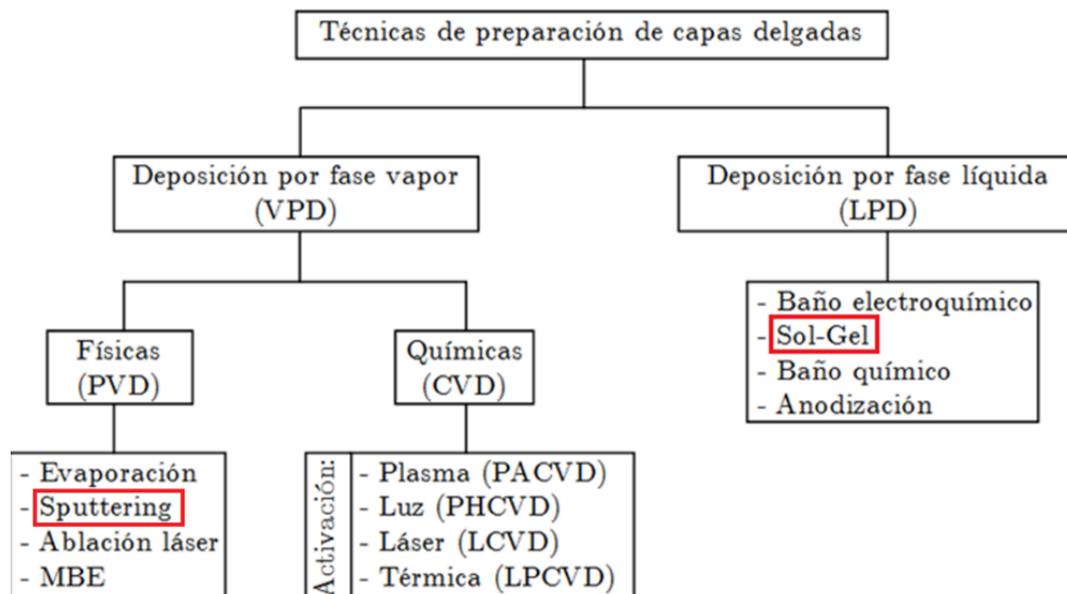
Para la fabricación de celdas solares se emplean combinaciones de varias películas delgadas que son depositadas unas sobre las otras de manera que sus propiedades individuales trabajan en conjunción para lograr convertir la luz en energía útil.

Se conoce como película delgada, lámina delgada o película fina a la capa de algún material depositada sobre una superficie, generalmente sustratos de vidrio, cuyos espesores varían desde algunos nanómetros (unas cuantas capas atómicas) hasta micras.

Estas películas tienen importantes aplicaciones en ciencia de materiales, electrónica y otras áreas del conocimiento ya que permiten aprovechar características de algunos materiales, como es el caso de los semiconductores, empleando muy pequeñas cantidades de éstos.

## 2.10 Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Las técnicas de crecimiento de películas delgadas son aquellas que permiten la deposición de un material sobre un sustrato. Dependiendo de la fase en la que operan se clasifican en fase vapor o fase líquida, ver figura 2.12.



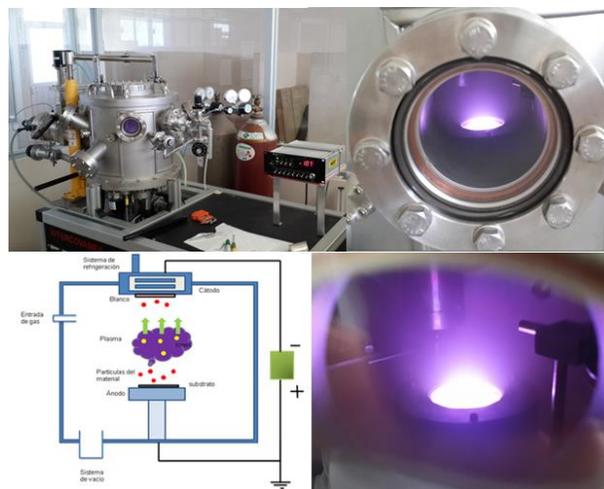
**Figura 2.12.** Clasificación de las técnicas de deposición de películas delgadas, marcadas en rojo las que fueron empleadas en este trabajo.

## 2.11 Erosión catódica (Sputtering)

Esta es una técnica física en fase vapor, consiste en la erosión de un blanco, debido a la colisión de iones energéticos sobre él, éstos transfieren energía cinética (del orden de decenas de eV) a los átomos del blanco arrancándolos de éste, generalmente se utiliza plasma de un gas inerte, donde los átomos erosionados del blanco formarán la película delgada, ver figura 2.13. El propósito de usar gas ionizado es que se puede controlar la trayectoria de los iones mediante un campo eléctrico. Entre las ventajas de utilizar esta técnica se encuentran la posibilidad de utilizar blancos con alto punto de fusión, poder realizar crecimientos de blancos compuestos o de aleaciones sin perder la composición original del blanco y los crecimientos se pueden hacer a temperatura ambiente. Esta técnica se emplea a nivel industrial.

Durante este proceso de erosión, también se producen electrones secundarios, los cuales ayudan en el aumento de la ionización del plasma; la recombinación es la causante del resplandor que se observa en el cátodo durante el crecimiento. Para que ocurra la eyección de partículas del blanco hacia el substrato se requiere de una secuencia de colisiones que produzcan un cambio del sentido del vector de momento inicial en más de  $90^\circ$ .

Existen diferentes sistemas para la erosión catódica, tal es el caso de el DC sputtering, el RF Sputtering y el sputtering con magnetrón, para este trabajo, el sistema empleado fue el RF Sputtering con magnetrón.



**Figura 2.13.** Sistema RF Sputtering, Laboratorio de materiales, FIUADY.

## 2.12 Depósito por rotación de sustrato o spin coating

Es una técnica de deposición química en fase líquida que consiste en depositar una pequeña cantidad de una solución del compuesto que se desea crecer sobre un sustrato, generalmente con ayuda de una pipeta graduada sobre el centro del sustrato y posteriormente hacerlo girar para dispersar mediante centrifugación el material sobre el sustrato, de manera que se obtiene una película delgada. La rotación del sustrato continúa hasta se obtiene el espesor deseado de la película, el fluido excedente se “resbala” de éste por sus lados de manera que el espesor de la película es bastante uniforme a través de su área, ver figura 2.14.

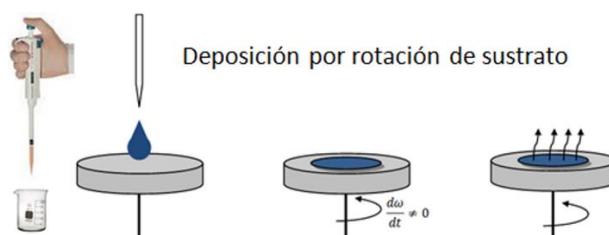


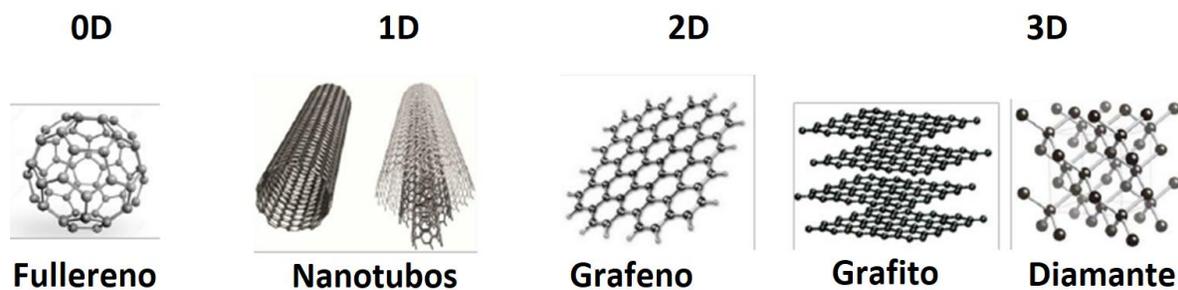
Figura 2.14. Deposición por rotación de sustrato.

Ésta es una técnica muy versátil ya que permite la deposición a bajas temperaturas, no requiere de equipo muy especializado ni de vacío.

## Capítulo 3 Nanomateriales

### 3.1 Nanomateriales

Se conoce como nanomaterial a cualquier material que cuando menos una de sus dimensiones se encuentra en el intervalo comprendido entre 1 y 100 nm de longitud, la Fig. 3.1 presenta ejemplos de materiales con diferentes dimensiones en este rango. Los nanomateriales se utilizan en una gran variedad de procesos industriales, productos de consumo, medicina, etc.



**Figura 3.1.** Materiales con al menos una dimensión en el rango nanométrico.

Las propiedades mecánicas, físicas y químicas de los elementos tales como la conductividad, dureza, elasticidad y reactividad se comportan diferente a escala nanométrica en comparación con los mismos elementos, pero a escalas macroscópicas. El diseño, fabricación y manipulación de los nanomateriales permite un control fino sobre estas propiedades, un ejemplo muy ilustrativo de como la manipulación de la estructura nanométrica de un material permite obtener propiedades muy diversas, es el de una red uniforme de átomos de carbono. Como se puede apreciar en la figura 3.1, es posible estructurar la misma red pero en diferentes configuraciones, fullerenos, nanotubos, grafeno, etc.

Gracias a su alta capacidad de modificación la nanotecnología se emplea en muchísimos campos de la ciencia y tecnología como la medicina, en la industria de la construcción, la electrónica, telecomunicaciones, etc.

### 3.2 Nanopartículas

Las nanopartículas son un subgrupo del campo de los nanomateriales. Por definición, se conocen como nanopartículas a aquellas partículas que poseen sus

tres dimensiones en el rango comprendido entre 1 y 100 nm. Algunos ejemplos de estas son las partículas en forma de aerosoles que se encuentran suspendidas en el aire, también se pueden encontrar en la naturaleza en innumerables casos como en el humo de erupciones volcánicas o incendios, depósitos geológicos etc; también se tiene registro de su uso desde a lo largo de la historia en culturas como la china, egipcia, y mesopotámica en donde se utilizaba como pigmentos y colorantes con aplicaciones ornamentales.

Para su obtención existen diversas técnicas, las más empleadas, son las que usan la reducción de materiales de mayor escala a escalas nanométricas, la pulverización catódica, evaporación térmica, ablación láser son algunos ejemplos de estas técnicas.

Para este trabajo son de especial interés las nanopartículas inorgánicas, estas se encuentran clasificadas de acuerdo a sus estructuras morfológicas y por tanto se pueden encontrar en diversas morfologías. A pesar de que su uso más generalizado es en forma de nano-esferas, también son muy frecuentes las nano-barras, nanotubos y otras geometrías. Dependiendo de la aplicación en la que se desean emplear, muchas veces es más ventajoso el uso de una determinada geometría por encima de otras. La elección de factores como geometría, tamaño y composición química son determinantes en las propiedades finales que exhibirán las nanopartículas.

Como se discutió previamente, los nanomateriales poseen características diferentes a sus versiones macroscópicas, a medida que estos materiales se acercan a una escala nanométrica, el porcentaje de área superficial por unidad de volumen, aumenta vertiginosamente, esto provoca cambios en la reactividad química, temperatura de fusión, y energía libre de los átomos, etc.

Las capas activas orgánicas delgadas (cerca de 100 nm) generalmente presentan el transporte de portadores de carga óptimo, sin embargo, estos espesores pueden resultar en una absorción óptica deficiente en las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV). La absorción óptica se puede mejorar usando una capa activa orgánica gruesa, pero la eficiencia de recolección del portador de carga disminuirá debido a

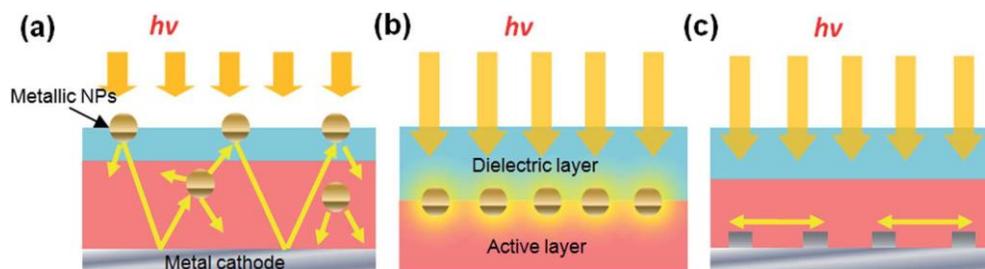
la baja movilidad del portador de carga para la mayor parte del semiconductor orgánico. Este fenómeno impone un compromiso entre la absorción óptica y el transporte de portadores de carga dentro de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos (Liang et al. 2016). La baja movilidad del portador de carga para la mayoría de los semiconductores orgánicos poliméricos (típicamente  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup> / Vs o menos) (Mayer et al. 2007) ha limitado el espesor de la capa orgánica activa (<100 nm)

Recientemente, nanoestructuras metálicas como el oro (Au) y la plata (Ag) con varios tamaños y morfologías se han identificado como una ruta alternativa para impulsar el rendimiento de la OPV en el rango de espesor de alrededor de 100 nm. Se inducen múltiples efectos plasmónicos, como efectos ópticos y eléctricos, al introducir nanopartículas metálicas, NPs en celdas orgánicas(Liang et al. 2016).

### **3.3 Plasmones superficiales**

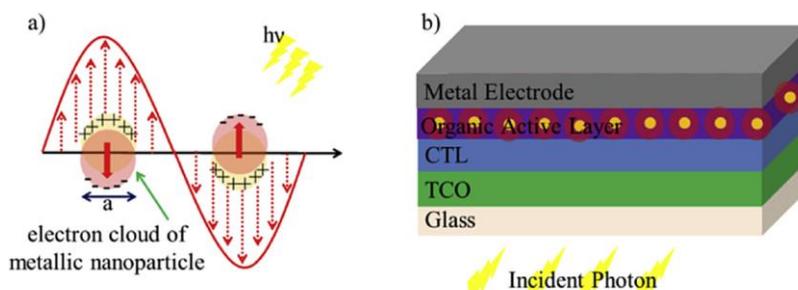
Se conoce como plasmón a la cuantización de la oscilación del plasma, al igual que un fotón y un fonón cuantizan ondas electromagnéticas y mecánicas respectivamente, este plasma se puede entender si se considera al metal como un cristal de iones positivos rodeado de un gas de electrones deslocalizados. De esta manera el plasmón superficial se puede entender como portadores de carga libres que oscilan rodeando la superficie de la nanopartícula metálica y que tienen su propio campo eléctrico. Cuando las nanopartículas interactúan con la radiación electromagnética, pueden entrar en resonancia con ésta, a esto se le conoce como resonancia de plasmón superficial pero para que así ocurra se deben cumplir ciertas condiciones.

Si la frecuencia de la radiación incidente es menor a la del plasmón, los electrones deslocalizados tienen tiempo suficiente para seguir las oscilaciones de la radiación incidente, por lo que esta se ve reflejada. En cambio, si la frecuencia de la radiación incidente es mayor a la del plasmón, las cargas no pueden seguir la oscilación y la onda se transmite (De La Cruz et al. 2012). En las celdas solares, la luz transmitida y dispersada por las nanopartículas se refleja entre el electrodo y las nanopartículas como se ve en la Fig. 3.2, incrementando el camino óptico y mejorando la absorción de luz del dispositivo.



**Figura 3.2.** a) Nanopartículas metálicas como puntos de dispersión. b) Nanopartículas metálicas incrustadas para mejora del campo eléctrico. c) Dispersión del flujo de la luz en dirección a 90° (De La Cruz et al. 2012).

El plasmón superficial localizado ocurre cuando la frecuencia entre los electrones deslocalizados y la radiación incidente coincide y se genera una frecuencia de resonancia entre ambos. Esto provoca un incremento en el campo eléctrico propio del plasmón y propicia la concentración de luz en los alrededores de la nanopartícula, en el rango del visible y el infrarrojo (Lim et al. 2016). En la Fig. 3.3 se puede observar el efecto de resonancia entre la nube de electrones del plasmón con la luz incidente, así como un diagrama de capas de una celda solar con nanopartículas ordenadas en su capa orgánica activa la cual presenta resonancia de plasmones superficiales localizados.



**Figura 3.3.** a) Resonancia entre la luz incidente y el plasmón superficial de las NP. b) Luz alrededor de las nanopartículas debido a la resonancia de plasmones superficiales localizados (Lim et al. 2016).

Estudiar y caracterizar los plasmones superficiales en nanopartículas no es una tarea sencilla, se requieren procesos complejos y equipos de medición muy precisos, pequeñas variaciones en el tamaño de la partícula, el proceso de sintetizado y factores externos pueden desembocar en grandes cambios en sus propiedades.

### 3.4 Nanopartículas en celdas solares orgánicas

Con el propósito de mejorar el rendimiento de celdas solares, se han realizado diversos estudios en donde se analizan los efectos de incorporar nanopartículas metálicas, dentro de la celda.

Existen diversas configuraciones en las que se pueden incorporar las nanopartículas a la celda. Recordando que las celdas orgánicas están conformadas por diferentes capas, es posible incorporarlas en cada una de estas capas con diferentes resultados.

Un ejemplo de una implementación exitosa de nanopartículas en la capa transportadora de huecos es el estudio realizado por Otieno y colaboradores en donde fueron añadidas 1, 2, 4, 6 y 8 mL de AuNP a una solución de 100 mL de PEDOT:PSS, las celdas orgánicas demostraron una mejora en la extracción de portadores de carga en la capa transportadora de huecos y una mejora ligera en la absorción de luz (Otieno et al. 2017).

Chen y colaboradores (Chen et al. 2013) también reportaron el uso de nanopartículas de oro en la capa transportadora de la celda (capa PEDOT:PSS) pero en este caso lo que se varió fue el tamaño de las nanopartículas, con diámetros de 20, 35, 50 y 75 nm. En este estudio se concluyó que las partículas de 35 nm de diámetro fueron las que mejor promovieron la absorción de luz, mejorando la eficiencia de conversión de las celdas hasta en un 23%, también se concluyó que incrementar demasiado el tamaño de las nanopartículas (por encima de los 75 nm) tiene un efecto negativo en la eficiencia de conversión, ésta disminuye principalmente debido a que la eficiencia en la disociación de excitones disminuye.

Existen también estudios en la literatura en donde se han introducido las nanopartículas en los electrodos. Mirzaei y colaboradores (Mirzaei, Jolinat, y Ablart 2014) incorporaron diferentes concentraciones de nanopartículas (10, 30, 215 NP/ $\mu\text{m}^2$ ) en la capa de ITO de celdas orgánicas con resultados favorables, llegando a obtener aumentos en la eficiencia de conversión de hasta 29% a través de una mayor generación de excitones.

Chaturvedi y colaboradores (Chaturvedi, Swami, y Dutta 2014) introdujeron nanopartículas de oro entre la capa de ITO y la de ZnO de celdas orgánicas, estas muestras también obtuvieron mejoras de hasta 17% en su densidad de corriente y de hasta 26% en su eficiencia de conversión.

Gopalan y colaboradores (Gopalan et al. 2018), por otra parte, trabajaron con nanopartículas de oro en la capa transportadora de electrones (capa SPAN(SH)). Para este efecto, emplearon diferentes porcentajes de peso (0.83, 1.66 y 3.32%). Según los autores de este trabajo, se obtuvieron mejoras en la absorción de luz en el rango de 300-800 nm y un aumento de hasta un 22% en la eficiencia de conversión. Aunado a esto, también se observó un leve aumento en la rugosidad superficial, lo cual propició nuevos caminos para una efectiva disociación de excitones.

Y por supuesto el caso más relevante para este trabajo es el de incluir nanopartículas directamente en la capa activa de la celda, un ejemplo es el estudio realizado por Tzounis y colaboradores (Tzounis et al. 2016), que introdujeron nanopartículas bimetálicas de plata y oro con tamaño promedio de 40 nm en la capa activa de celdas orgánicas cuyas eficiencias de conversión se lograron incrementar hasta en un 20.1%. Este estudio incluye también un análisis de espectroscopia UV-Vis que muestra la máxima absorción por resonancia de plasmón superficial localizado en un pico a 405 nm.

Tsai y colaboradores (Tsai et al. 2015), añadieron nanoestructuras en la interfaz entre la película de ITO y la capa activa orgánica, en este caso fueron utilizados nanopilares en vez de nanopartículas sin embargo, parece ser que esa morfología no es la más adecuada si se desea mejorar las propiedades de las celdas, ya que sus resultados revelaron que hay cierto decremento en el campo eléctrico local y en la absorción en la capa activa.

Existen también estudios que han implementado nanopartículas en más de una capa del dispositivo, Zhou y colaboradores (Zhou et al. 2015), incorporaron nanopartículas coloidales de 25 nm en una solución de trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) para la capa transportadora de electrones y de 5 nm en la capa activa de la

celda, esta configuración presentó aumentos en la eficiencia de hasta un 20%, estas mejoras son atribuibles según los autores a la doble resonancia plasmónica superficial, a las mejoras en la absorción de luz y a la mayor generación de excitones.

## Capítulo 4 Metodología

En este capítulo se detallan todos los procesos empleados para la realización del trabajo. Se incluyen en esta sección, la descripción de los procesos de fabricación, las técnicas de caracterización usadas para estudiar las muestras y las herramientas de cálculo que fueron empleadas para procesar los datos.

### 4.1 Fabricación de las películas delgadas

#### 4.1.1 Equipo de RF Sputtering

El equipo de RF Sputtering con el que se realizaron los crecimientos de las películas delgadas (Laboratorio de Ciencia de Materiales de la FIUADY) es un equipo de la marca Intercovamex, el cual presenta los siguientes componentes:

- Fuente de radio frecuencia Advanced Energy RFX 600A que opera a una frecuencia de 13.56 MHz.
- Bomba mecánica Pascal 2005 con una capacidad máxima de vacío de  $8.25 \times 10^{-3}$  Torr.
- Bomba turbomolecular ATP 150 con una capacidad máxima de vacío de  $3.75 \times 10^{-7}$  Torr.
- Cañón de magnetrón Torus Lesker de 2".
- Válvulas de entrada de gases.

#### 4.1.2 Limpieza y corte de sustratos

Dependiendo del experimento y medición deseada, en ocasiones se trabaja con sustratos completos y en otras es necesario cortarlos en fracciones más pequeñas. En caso de trabajar con sustratos recubiertos de ITO es necesario ubicar la cara del sustrato recubierta ya que éstos solo presentan cobertura en una de sus caras. Se mide la resistividad de las dos caras debido a que solo la cara recubierta es conductora. La razón de ubicar la cara cubierta con ITO es que el corte se debe hacer por la cara sin cobertura.

En caso de trabajar con sustratos de vidrio es indiferente la elección de la cara ya que éstos no se encuentran recubiertos. Para realizar el corte de los sustratos se

emplea un cortador de punta de diamante con el objeto de hacer una muesca en el sustrato. Posteriormente se aplica fuerza sobre esta muesca para propagar la falla de manera controlada, lo que da como resultado un corte limpio. Generalmente cuando es necesario cortar sustratos, se hacen 3 cortes, uno a la mitad del sustrato y posteriormente cada una de esas mitades se corta nuevamente en dos, para obtener 4 fracciones, tratando siempre de obtener pedazos lo más parecidos posibles.

Ya sean sustratos cortados o enteros, antes de cualquier crecimiento es necesario limpiarlos de manera exhaustiva para garantizar que se elimine cualquier impureza que pueda estar depositada sobre el sustrato. Este proceso de limpieza consiste en 3 baños subsecuentes de 10 minutos cada uno.

Cada baño a su vez, consiste en sumergir los sustratos en un vaso de precipitado con el solvente adecuado y someterlo a una fuente de ultrasonido con el objetivo de hacer vibrar vigorosamente tanto el sustrato como el solvente y propiciar así una mejor acción de limpieza. En primer lugar, se emplea una solución de detergente de baja espuma y agua destilada para eliminar los rastros de sustancias orgánicas como por ejemplo, grasas de los dedos adheridas como resultado de manipulaciones previas. Posteriormente se enjuaga con agua destilada y en seguida, se sumerge en acetona para disolver cualquier sustancia inorgánica depositada. Por último, se emplea isopropanol para eliminar los residuos de la acetona.

Los sustratos se dejan sumergidos en isopropanol hasta el momento en el que van a ser sometidos al crecimiento de película delgada. Justo antes de fijar los sustratos en el porta-sustratos e introducirlos en la cámara de vacío del sistema de sputtering, éstos se extraen del vaso de precipitado con isopropanol y se secan mediante aire a presión, cuidando siempre que la corriente de aire no vaya a dañar el sustrato ni a volarlo. Para este efecto se emplea una válvula que regula el flujo de aire.

### 4.1.3 Crecimiento de películas delgadas mediante RF Sputtering

En primer lugar se monta el blanco del material que se desea depositar sobre el sustrato. Éste se fija mediante una caperuza en el cañón del sistema, que se encuentra ubicado dentro de la cámara de vacío, ver figura 4.1.

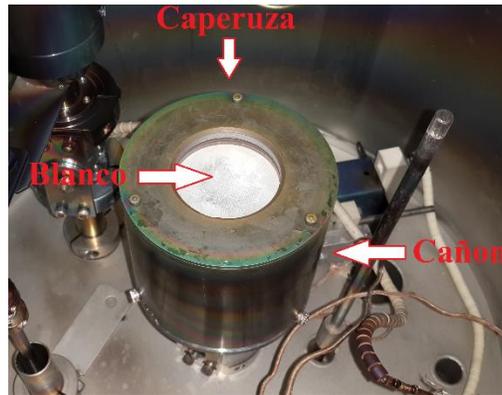


Figura 4.1. Montaje del sistema Sputtering, Laboratorio de materiales, FIUADY.

Una vez que se han fijado los sustratos en el porta-sustratos y han sido introducidos en la cámara de vacío, se procede a ubicar cada sustrato de manera individual justo sobre el cañón, mediante una perilla (graduada en ángulo polar de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ ) que permite el movimiento circular de la placa porta-sustratos dentro de la cámara de vacío, con el objetivo de definir las posiciones en las que cada sustrato se someterá a crecimiento. Posteriormente se anotan estas posiciones en la bitácora.

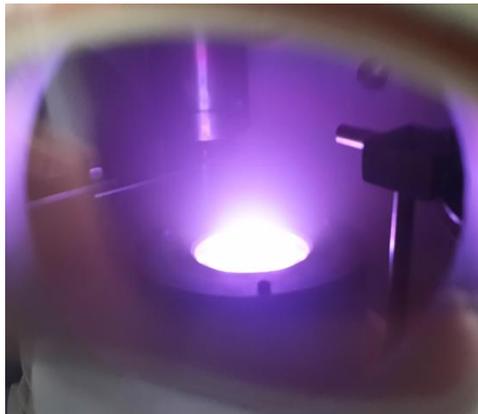
Inmediatamente después, se procede a sellar herméticamente la cámara lo más rápido posible para evitar que partículas de polvo se puedan depositar en los sustratos. Habiéndose cerciorado de que todas las válvulas del sistema estén cerradas, de manera que no se permita ningún flujo de aire del exterior hacia el interior de la cámara, se enciende la bomba mecánica de vacío y en seguida, se abre la válvula que conecta la bomba con la cámara, de manera que ésta empieza a extraer aire del interior de la cámara hasta lograr un vacío de aproximadamente  $4 \times 10^{-2}$  Torr.

Una vez alcanzado este valor de presión de vacío es seguro iniciar la segunda etapa de vacío que consiste en activar una bomba turbo molecular (que requiere una presión de vacío inicial para poder operar) hasta alcanzar una presión de  $9 \times 10^{-5}$  Torr. Cuando la bomba de vacío entra en acción, se cierra la válvula que comunica

la cámara con la bomba mecánica y se abre la válvula que comunica la cámara con la bomba turbo molecular, sin embargo la mecánica continúa trabajando en segundo plano, es decir, en esta fase únicamente sirve como apoyo de la bomba turbo molecular a la cual se conecta en su salida de evacuación.

Una vez regularizada la presión de vacío de  $9 \times 10^{-5}$  Torr, se introduce gas argón a la cámara empleando un flujómetro MKS para regular el caudal másico de éste y poder tener una presión de argón controlada ( $P_{Ar}$ ). Ésta dependerá de las condiciones de crecimiento de cada material.

Una vez que la presión de argón se estabiliza es posible encender la fuente de radiofrecuencia. Mediante un controlador, se modula la potencia de trabajo deseada (dependiendo de las condiciones de crecimiento de cada material) y una vez que se comprueba la existencia del plasma (argón ionizado), se realiza un proceso de pre-sputtering para limpiar el blanco de cualquier contaminación, ver figura 4.2.



**Figura 4.2.** Plasma típico de Argón, Laboratorio de materiales, FIUADY.

Durante esta fase ningún sustrato se encuentra expuesto al cañón, ya que el blanco puede estar contaminado y hasta que no se termina el proceso de pre-sputtering (que dura entre 5 y 10 minutos) no es recomendable empezar con el crecimiento. Una vez completado el pre-sputtering se procede a revisar las posiciones de los sustratos que se anotaron en la bitácora con anterioridad y se sitúa el primer sustrato en la posición anotada de crecimiento rotando el porta-sustrato mediante la perilla.

Se mide el tiempo de exposición del sustrato al cañón para controlar el espesor deseado de la película depositada. Este proceso se repite para todos los sustratos que fueron introducidos a la cámara. Una vez terminado el crecimiento, se apaga la fuente de radiofrecuencia, se suspende el flujo del argón y se apagan las bombas en orden inverso al que fueron encendidas.

Posteriormente se abre la válvula que conecta la cámara de vacío con el exterior con el objetivo de dejar circular el aire del exterior hacia el interior de la cámara y así romper el vacío. Cuando se alcanza el equilibrio de presiones entre la cámara y el exterior es seguro retirar la tapa de la cámara y posteriormente se retira la placa porta-sustratos para desmontar cada sustrato y almacenarlo hasta la siguiente etapa de crecimiento.

Como se había mencionado anteriormente, los sustratos empleados en la mayoría de los experimentos realizados para este trabajo fueron sustratos de vidrio Corning recubiertos con óxido de indio y estaño (ITO).

#### **4.1.4 Deposición de la mezcla orgánica mediante spin coating**

Se procedió a preparar la mezcla a partir de la cual se realiza el depósito por rotación de sustrato. Para la preparación de esta mezcla se utiliza una báscula con una precisión de .00001 gr para pesar los reactivos empleados y poder obtener la proporción y concentraciones propuestas de P3HT:PCBM.

Esta mezcla consiste inicialmente en un soluto de 10 mg del polímero Poly(3-hexylthiophene-2, 5diyl) con una pureza de 99.995% que funciona como semiconductor tipo N (P3HT) y 10 mg del fullereno Phenyl-C61-butyric acid methyl ester con una pureza de 99.5% como polímero semiconductor tipo P (PCBM) diluidos en 1 ml de 1,2-Diclorobenceno y posteriormente se varía esta concentración para estudiar sus efectos en las propiedades optoelectrónicas de la celda.

Esta es la etapa más importante del experimento ya que esta mezcla representa el precursor de lo que se convertirá en la capa activa de la celda, es decir en donde el efecto fotovoltaico se lleva a cabo una vez que ha sido depositada sobre el sustrato ITO.

Habiendo preparado la mezcla, se prosigue a agitarla empleando un agitador magnético con parrilla eléctrica. Se vierte la mezcla un vaso de precipitado de 5 ml sumergido en un vaso de precipitado de mayor capacidad con 20 ml de glicerina a modo de baño maría y se coloca éste sobre la parrilla para estabilizar la temperatura. Se sumerge un pequeño imán recubierto de teflón en la mezcla y se hace rotar mediante el agitador magnético. Se deja agitando la mezcla a una temperatura de 70°C durante una hora. La parrilla empleada para este trabajo fue la Scientific CPV-3250B.

Después de una hora se debe verificar que la viscosidad de la mezcla permita su deposición adecuada sobre el sustrato, ya que esta puede variar, es decir, no hay un tiempo establecido de viscosidad óptima.

Una vez alcanzadas las condiciones necesarias de la mezcla para su deposición, se prepara el sustrato cubriendo la porción expuesta de ITO con una cinta transparente de manera que la capa orgánica no se deposite sobre el contacto frontal y únicamente se deposite sobre la porción del sustrato destinada a alojar la capa activa.

Se empleó un sistema de deposición por rotación de sustrato para depositar de una a dos capas subsecuentes de la mezcla sobre la parte expuesta del sustrato, ver figura 4.3.



**Figura 4.3.** Depósito por rotación de sustrato, Laboratorio de materiales, FIUADY.

Una vez depositada la película orgánica sobre el sustrato es necesario someterla a un tratamiento térmico, el cual consiste en introducir los sustratos en una mufla y calentarlos hasta alcanzar 80° C durante una hora, y consecutivamente, enfriarlos paulatinamente a una razón controlada para minimizar el estrés térmico, ver figura 4.4.



**Figura 4.4.** Tratamiento térmico posterior al depósito, Laboratorio de materiales, FIUADY.

## 4.2 Caracterización de las películas delgadas

### 4.2.1 Análisis morfológico

Para el análisis morfológico de las películas se emplea la microscopía de fuerza atómica (AFM). Esta técnica consiste en obtener una imagen de la superficie explorada por medio de generar perfiles del relieve de ésta mediante la medición de las fuerzas de Van Der Waals entre los átomos de la punta que realiza el barrido y los de la superficie. Las fuerzas de interacción entre la punta y los átomos de la superficie de la muestra (del orden de los pico-newtons) provocan que el cantiléver (brazo al cual se encuentra conectada la punta) se flexione y la curvatura que experimenta se detecta mediante un sistema de deflexión de haz láser. Estos valores serán convertidos en un mapa de la morfología de la muestra analizada. Empleando el software de operación de este microscopio se calcula la rugosidad media  $S_a$  de las muestras con base en la siguiente fórmula:

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)| \quad (4.1)$$

La expresión anterior indica que se realiza un barrido sobre el eje X y luego un barrido sobre el eje Y, es decir, se generan perfiles individuales de relieve a lo largo de una línea de la superficie sobre el eje X y posteriormente se “ensamblan” estos perfiles lineales para generar un relieve superficial. En la figura 4.4 se muestra una imagen de una película de P3HT:PCBM obtenida en este trabajo mediante la técnica spin coating.

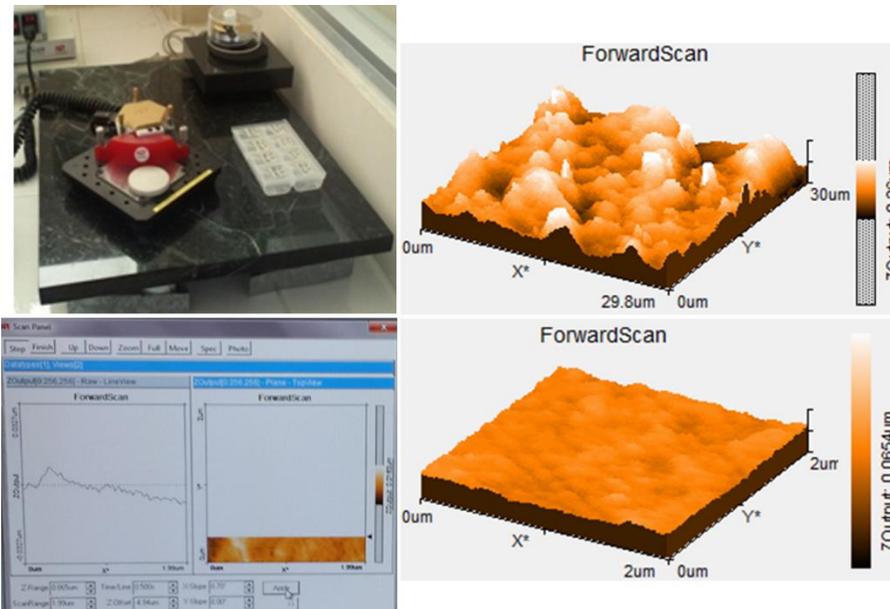


Figura 4.5. Microscopio de fuerza atómica Nanosurf, Laboratorio de materiales, FIUADY.

Para este trabajo se empleó un microscopio de fuerza atómica de la marca Nanosurf, que se encuentra en el Laboratorio de Ciencia de Materiales de la FIUADY. Las características de este equipo son: cantiléver de silicio de  $450\ \mu\text{m}$  de largo por  $50\ \mu\text{m}$  de ancho, con un rango máximo de barrido de  $60\text{-}80\ \mu\text{m}$  en el plano X-Y y de  $20\ \mu\text{m}$  en el eje Z, y la resolución máxima en el plano X-Y es de  $1.7\ \text{nm}$ . Ver figura 4.5.

#### 4.2.2 Análisis estructural

La difracción de rayos X es una técnica de análisis muy útil para caracterizar la estructura de los sólidos. Cuando la longitud de onda de la radiación incidente es comparable o más pequeña que la constante de red de un material, se pueden obtener haces difractados en direcciones muy diferentes a la dirección del haz incidente. El estudio de estructuras cristalinas requiere energías del fotón en el rango de  $10$  a  $50\ \text{keV}$ .

W. L. Bragg presentó un modelo simple para la ubicación de los picos máximos de difracción, en el que supone que las ondas incidentes de rayos X se reflejan en forma especular en los planos paralelos de átomos en la red cristalina. Considerando planos paralelos con separación  $d$ , la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas de planos adyacentes es  $2d\sin\theta = n\lambda$ , donde  $\theta$  es el ángulo

de incidencia medido a partir del plano,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina,  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X, esta expresión es conocida como la Ley de Bragg.

Para el análisis estructural de las películas orgánicas se empleó un difractor Siemens D-5000 con radiación monocromática ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418$  angstrom) del CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida (ver figura 17), los parámetros de medición que se usaron en este trabajo fueron: barrido de  $0.02^\circ$  cada 3 segundos de desde  $3^\circ$  hasta los  $80^\circ$ , con el equipo operando a 34 kV, 25 mA y con una velocidad de 30 rpm. Ver figura 4.6.



Figura 4.6. Difractor Simens D-5000 del CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida.

### 4.2.3 Propiedades ópticas

Mediante la medición del espectro de absorción óptica de un material es posible estudiar la estructura de bandas del mismo. En estos procesos, un fotón de energía conocida excita a un electrón que se encuentra en la banda de valencia hacia los estados de energía superior. Utilizando un espectrofotómetro UV-Vis se puede medir la transmitancia de la muestra estudiada, la cual indica qué porción de la energía radiante que llega a la superficie de un material se trasmite a través de él, de ahí que se exprese en porcentaje. La absorbancia en cambio, mide la atenuación de la radiación cuando ésta atraviesa un elemento. Es decir, es la medida de la porción de la luz que es absorbida por un material.

Los espectros de transmitancia se pueden emplear para determinar el coeficiente de absorción y el bandgap del material semiconductor.

En este trabajo, la transmitancia y la absorbancia óptica se midieron utilizando un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Visible ChemStation, el cual se encuentra en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental la FIUADY. Las mediciones de transmitancia y absorbancia óptica se llevaron a cabo en un rango de 300 a 1100 nm con un ancho de banda de 1 nm. Este equipo consta de una fuente luminosa, un monocromador y un sistema de fotodetección, ver figura 4.7.

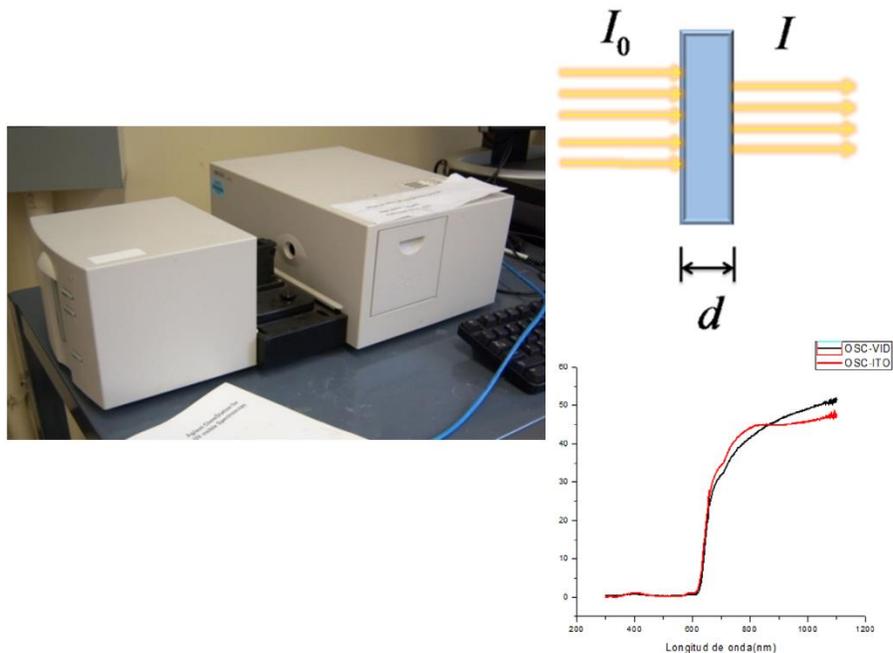


Figura 4.7. Espectroscopia UV-Vis, Laboratorio de materiales, FIUADY

#### 4.2.4 Cálculo de band gaps usando el formalismo de Tauc

Para el cálculo del band gap óptico de las muestras se utilizó el método de graficación de Tauc. La siguiente ecuación describe el modelo de Tauc y Davis-Mott y representa la relación entre las absorbancias y el band gap óptico.

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

En este modelo,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción de la muestra,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $K$  es una constante de energía,  $E_g$  es la energía del band gap óptico y  $n$  representa la naturaleza de transición (como se busca el gap directo se utiliza el valor de 2). Para hallar el coeficiente de absorción se parte de la ecuación la

ecuación de Lambert-Beer, empezando por aplicar las reglas de los logaritmos apropiadas.

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log(e^{-\alpha d})$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha d \log(e)$$

Posteriormente se sustituye el logaritmo del cociente de intensidades por la absorbancia ( $A$ ) y se despeja completamente el valor del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) resultando en la ecuación 2, la cual está en términos de la absorbancia y el espesor ( $d$ ) de la película. (Se estima que las películas crecidas tienen un grosor aproximado de 200 nm)

$$\alpha = \frac{A}{d \log(e)} \quad (4.3)$$

Lo siguiente es realizar el cálculo de la energía del fotón incidente, como los datos de absorbancia están en base a la longitud de onda se utiliza la constante de Plank para calcular la energía en función de este valor.

$$E = h\nu \quad (4.4)$$

Donde  $h$  es la constante de Plank y  $\nu$  es la frecuencia del fotón incidente, también se sabe que la frecuencia del fotón es:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (4.5)$$

Aquí  $C$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón incidente, al introducir la ecuación 3 en la 4 y sustituir los valores de las constantes obtenemos:

$$E = \frac{hC}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{\lambda}$$

Se convierte la energía de joule a electronvoltio y de metros a nanómetros (ya que son las unidades en las que se da la longitud de onda). Así la ecuación 5 da la energía en función de la longitud de onda.

$$E = \frac{1240}{\lambda} eV \text{ nm} \quad (4.6)$$

En la gráfica de Tauc, se colocan los valores de  $(\alpha h\nu)^2$  en el eje de las ordenadas y los valores de la energía ( $h\nu$ ) en el eje de las abscisas. Ya teniendo las ecuaciones para calcular el coeficiente de absorción y la energía, se puede utilizar Excel para obtener estos dos parámetros en las longitudes de onda dentro del rango de 190-1100 nm y posteriormente se grafica. Una vez que se tiene la gráfica, se realiza (para cada muestra) una extrapolación al trazar una línea tangente en la sección donde  $\alpha = 0$ , es decir, en la sección donde la línea es recta. El punto donde la línea trazada toca al eje X indica el valor de energía del band gap.

#### 4.2.5 Análisis de Fotoluminiscencia (PL)

El análisis de fotoluminiscencia es una técnica sin contacto y no destructiva ampliamente utilizada para caracterizar las propiedades ópticas y electrónicas de distintos materiales. Su principio de operación consiste en hacer incidir luz láser a una longitud de onda específica, donde una fracción de ésta se absorbe y puede ocurrir un proceso llamado foto-excitación. La foto-excitación hace que el material salte a un estado electrónico más alto y posteriormente, a medida que se relaja y vuelve a un nivel de energía más bajo libera energía, una fracción esta energía es liberada en forma de fotones los cuales son medidos a través de un foto detector y en base a la naturaleza de estos se caracteriza la emisión de luz o luminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) realizados para el presente trabajo fueron hechos temperatura ambiente se midieron usando láser de HeCd de una longitud de onda de excitación de 325 nm.

#### 4.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis SEM se basa en el hecho de que cada átomo tiene un número único de electrones que, en condiciones normales, se ubican en posiciones específicas. Estas posiciones pertenecen a ciertas capas, que tienen energías diferentes y discretas. La generación de rayos X en un SEM es un proceso de dos pasos. En el primer paso, el haz de electrones golpea la muestra y transfiere parte de su energía a los átomos de la muestra. Esta energía puede ser utilizada por los electrones de

los átomos para "saltar" a una capa de energía con mayor energía o ser eliminada del átomo. Si se produce tal transición, el electrón deja un hueco. Los huecos tienen una carga positiva y, en el segundo paso del proceso, atraen los electrones cargados negativamente de las capas de mayor energía. Cuando un electrón de una capa de alta energía llena el hueco de la capa de energía más baja, la diferencia de energía de esta transición se puede liberar en forma de rayos X. Esta radiografía tiene energía que es característica de la diferencia de energía entre estas dos capas. Depende del número atómico, que es una propiedad única de cada elemento. De esta manera, los rayos X se pueden entender como una "huella digital" de cada elemento y se pueden usar para identificar el tipo de elementos que existen en una muestra. En este trabajo, las imágenes SEM y las mediciones de EDX se realizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7601F (FESEM), con espectrómetro característico de rayos X (EDS). Ver figura 4.8.



**Figura 4.8.** Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7601F (FESEM) del CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida.

## Capítulo 5 Fabricación y evaluación del TCO

### 5.1 Procedimiento experimental

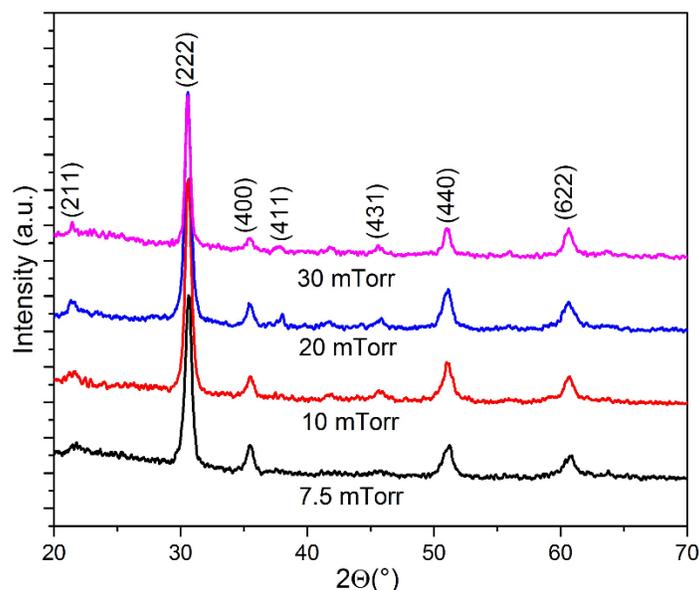
Se crecieron películas delgadas de ITO en sustratos de vidrio Corning 2947 mediante pulverización RF no reactiva. Todas las películas se prepararon utilizando un sistema de pulverización catódica Intercovamex-V3 con un cañón de magnetrón Lesker's Torus conectada a una fuente de alimentación de RF Dressler Cesar de 300 V, y todas fueron crecidas a temperatura ambiente utilizando un cañón de 2 pulgadas de diámetro de  $\text{In}_2\text{O}_3$ :  $\text{SnO}_2 = 90:10\%$  (Kurt J. Lesker – 3N). La distancia entre el objetivo y el sustrato se mantuvo fija a 5 cm. La cámara de vacío se evacuó mediante una bomba turbomolecular a una presión base de  $3 \times 10^{-5}$  Torr antes del proceso de crecimiento. Posteriormente, se introdujo en la cámara gas argón (4N), variando la presión de argón ( $P_{\text{Ar}}$ ) de 7.5 a 30 mTorr. Se realizó una pulverización previa de 3 minutos para asegurar que la mayoría de las impurezas depositadas en la superficie objetivo fueran eliminadas antes de comenzar el proceso de crecimiento.

El espesor de todas las películas fue de 100 nm y la potencia de RF se fijó en 200 W. El espesor de las películas se midió usando un perfilómetro Veeco Dektak 8 Stylus. Las propiedades estructurales de las películas se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Siemens D500 equipado con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). Las mediciones de XRD se realizaron usando un ángulo de raspado de  $1^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de paso de 3 s. Se utilizó un microscopio de fuerza atómica Nanosurf con una sonda Nanoworld Silicon (constante de fuerza de 0.18 N/m y una frecuencia de resonancia de 14 kHz) para examinar la morfología. Además, el valor de rugosidad promedio se calculó utilizando el software Easy-Scan AFM. Se utilizó un espectroscopio Agilent 8453 UV-Visible ChemStation UV-Vis para medir las transmitancias de las películas de ITO. Las medidas de transmitancia se llevaron a cabo en un rango de 300-1100 nm con un ancho de banda de 1 nm. Las propiedades eléctricas se analizaron utilizando un sistema de medición Hall Ecopia HMS 5000 a temperatura ambiente. Se prepararon un total de 28 muestras (7 para cada conjunto de parámetros de crecimiento). Los resultados reportados fueron altamente repetitivos para cada

conjunto de parámetros de crecimiento (presión de argón y potencia de RF), por lo tanto, no fue necesario crecer más muestras.

## 5.2 Resultados y discusiones

Los datos de XRD presentados en la figura 5.1 muestran que todas las películas son policristalinas con picos bien definidos que corresponden a una fase cúbica  $\text{In}_2\text{O}_3$  (JCPDS 060416) (File 1967). El pico más intenso es (222) y también aparecen otros picos de menor intensidad (400), (440) y (622). La aparición del pico (222) como el más intenso indica el predominio de la textura  $\langle 100 \rangle$ . En la literatura se reportan otras texturas como  $\langle 111 \rangle$  cuyo predominio está asociado a la aparición del pico (400) como el pico de mayor intensidad (Koseoglu et al. 2015). La textura  $\langle 100 \rangle$  asociada con el plano (222) exhibe su mayor cristalinidad porque tiene una estructura cúbica compacta y centrada en el cuerpo y no acomoda muy bien a las vacantes de oxígeno en contraste con el plano (400) que sí las permite (Gheidari et al. 2007; Koseoglu et al. 2015).

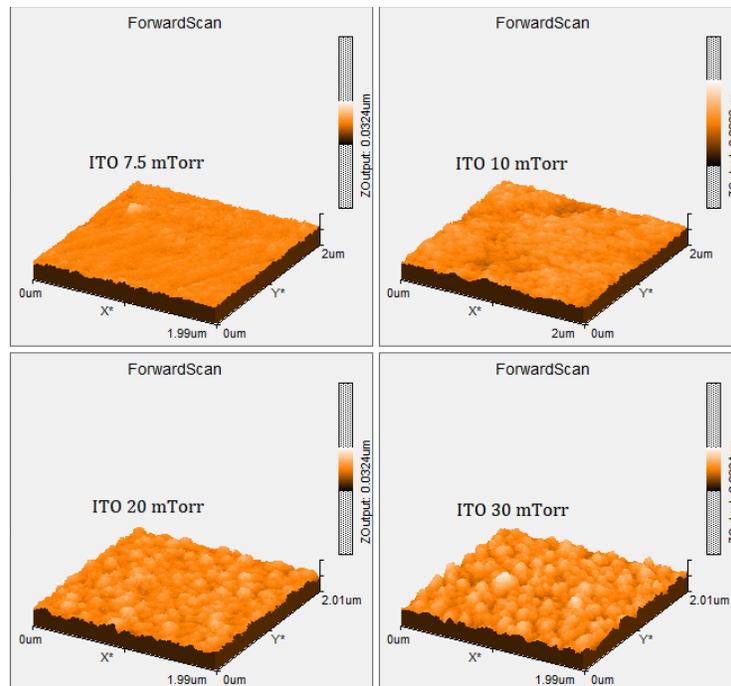


**Figura 5.1.** Patrón XRD para películas ITO cultivadas en diferentes PA. Los picos de difracción correspondientes a la fase cúbica de  $\text{In}_2\text{O}_3$  están indexados, (JCPDS 060416), (File 1967).

Los resultados obtenidos se asemejan a los que utilizan fuentes de calor externas para mejorar la cristalinidad (Khusayfan y El-Nahass 2013; Tuna et al. 2010) pero en lugar de calor, la energía necesaria para lograr una alta cristalinidad la proporciona la fuente de energía de RF que usó una potencia de radiofrecuencia de 200 W. Las especies pulverizadas de alta energía mejoran el

proceso de difusión en el sustrato mejorando así la cristalinidad, lo que elimina la necesidad de calentar los sustratos. Estos resultados también indican que aunque la presión de Ar influye en la cristalinidad de las películas, hay factores como la potencia de RF, que son más influyentes.

La figura 5.2 muestra imágenes AFM de películas ITO crecidas a diferentes presiones de argón. Como se puede observar en la figura 5.2 existen dos morfologías principales para las películas crecidas: las crecidas a baja presión de argón  $P_{Ar}$  (7.5 y 10 mTorr) presentan superficies lisas con una rugosidad de área promedio de 0.9 a 1.5 nm (ver tabla 2), y las crecidas a presión de argón mayor  $P_{Ar}$  (20 y 30 mTorr), cuya superficie presenta formación de grano uniformemente distribuida a lo largo de la misma con una rugosidad de área promedio de 1.9 a 2.5 nm.

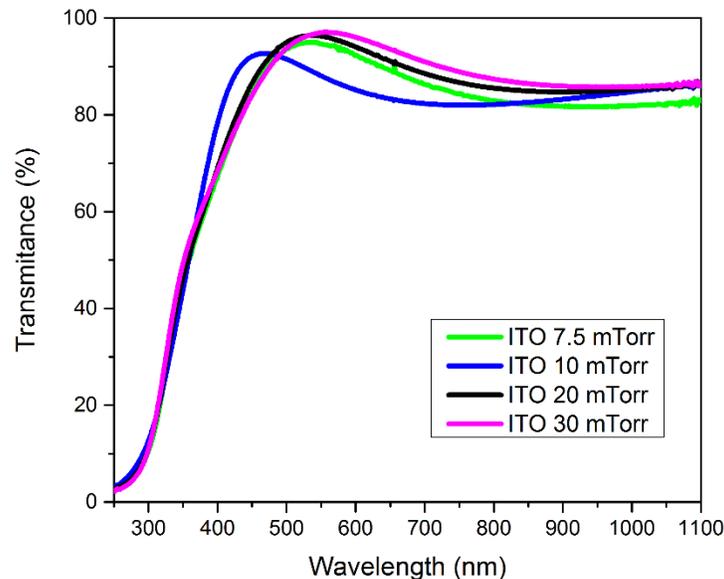


**Figura 5.2.** Imágenes AFM para películas de ITO crecidas a diferentes  $P_{Ar}$ .

Según diferentes estudios (Chandra, De la Cruz, y Ventura 2011; Cui et al. 2008; Raoufi y Hosseinpanahi 2012), la rugosidad superficial es un parámetro importante de una película delgada de ITO, ya que juega un papel en la dispersión de la luz a través ella. Además, la resistividad generalmente disminuye cuando aumenta la rugosidad, en consecuencia, se puede mejorar el rendimiento del dispositivo en el

cual se pretende implementar, aumentando la rugosidad superficial de estas películas, por lo que las películas crecidas a 20 y 30 mTorr PAr son más adecuadas para su uso en TCOs.

La figura 5.3 muestra el espectro de transmitancia óptica de películas delgadas de ITO depositadas sobre sustrato de vidrio a diferentes  $P_{Ar}$ . A partir de esta figura, se puede observar que la presión de argón no tuvo una influencia importante en la transmitancia de ITO, con una transmitancia promedio alrededor del 90% a 500 nm. A pesar de que en el proceso de crecimiento no se utilizó ni calentamiento del sustrato ni post-recocido, se puede observar un borde de absorción agudo.



**Figura 5.3.** Transmitancia en función de la longitud de onda para diferentes  $P_{Ar}$ .

Los valores del band gap se determinaron utilizando la extrapolación del formalismo Tauc a partir de un ajuste lineal de los coeficientes de absorción en la región de alta energía. Suponiendo bandas de conducción y valencia parabólicas, el coeficiente de absorción de un semiconductor cerca del borde de absorción viene dado por Tauc (Tauc 1974):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.1)$$

donde  $A$  es una constante,  $E_g$  es la banda prohibida óptica y  $n$  es un coeficiente que es igual a  $1/2$  para las transiciones directas permitidas por el ITO. La absorción se

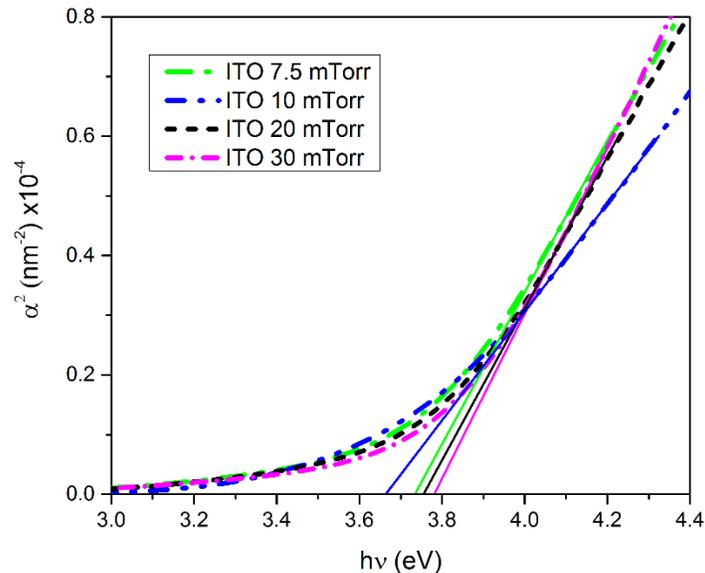
puede calcular a partir de los datos de transmitancia óptica utilizando la siguiente expresión:

$$T - R = \exp(-\alpha t) \quad (5.2)$$

donde  $T$  es la transmitancia,  $R$  es la reflectancia y  $t$  es el espesor de la película. Dado que la reflectancia de una película delgada de óxido conductor es muy baja en los espectros visible y ultravioleta, este valor puede despreciarse; por lo tanto, esta expresión se puede simplificar de la siguiente manera:

$$\alpha^2 = \frac{(\ln T)^2}{t^2} \quad (5.3)$$

Los coeficientes de absorción así calculados y los correspondientes valores de banda prohibida ( $E_{\text{TCO}}$ ) se muestran en la Fig. 5.4. Se observó un pequeño cambio hacia valores de energía de banda prohibida más altos a medida que el  $P_{\text{Ar}}$  aumentaba entre 3,65 y  $3,77 \pm 0,03$  eV. Estos valores están en el rango de los reportados por (Álvarez-Fraga et al. 2015; Pammi, Jung, y Yoon 2011; Tuna et al. 2010).



**Figura 5.4.**  $\alpha^2$  en función de  $h\nu$  para películas ITO crecidas a diferentes  $P_{\text{Ar}}$ .

La Tabla 2 presenta las propiedades eléctricas de las películas ITO crecidas en diferentes  $P_{\text{Ar}}$ . En general, se obtuvieron buenas propiedades eléctricas para todas las películas independientemente de la presión del argón. Los valores de

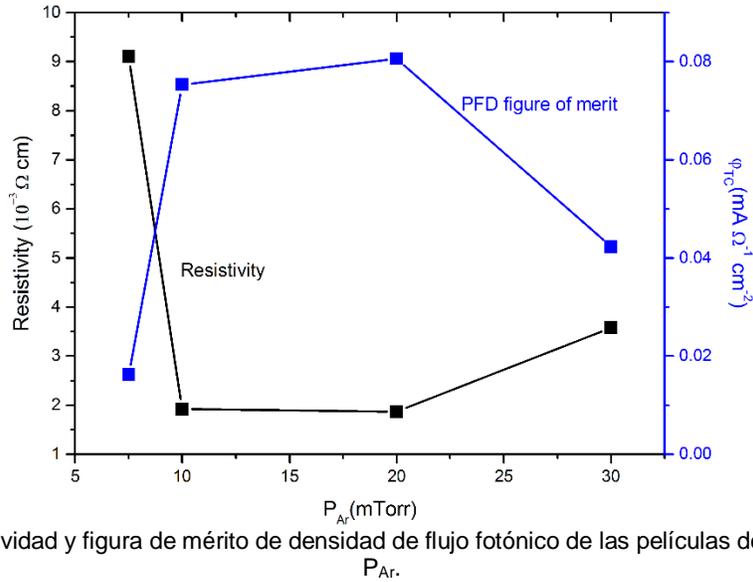
resistividad fueron del orden de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  a 300 K para todas las películas. El mejor valor fue  $1.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  para una película crecida a una  $P_{Ar}$  de 20 mTorr, ver Fig.5.5.

**Tabla 2.** Rugosidad superficial y propiedades eléctricas de películas de ITO depositado mediante RF sputtering a distintas  $P_{Ar}$

$P_{Ar}$ (mTorr)	$S_a$ (nm)	$E_{TCO}$ (eV)	Resistivity ( $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ )	Sheet resistance ( $\Omega/\text{Sh}$ )
7.5	0.9	3.70	9.11	911
10	1.5	3.65	1.92	192
20	1.9	3.72	1.87	187
30	2.5	3.77	3.58	358

Como se puede observar en los datos de XRD, todas las muestras son policristalinas con picos de difracción bien definidos, lo que indica una alta cristalinidad, explicando así los valores bajos de resistividad.

La figura de mérito (FOM) de flujo fotónico (PFD) se utilizó para evaluar el rendimiento de las películas de ITO. Este método considera todas las contribuciones de foto-generación en el espectro solar comprendidas entre la energía de banda prohibida del absorbedor y la energía de banda prohibida del TCO. Esta característica lo hace ideal para la comparación de TCOs en celdas solares debido a que se puede utilizar para comparar el mismo TCO en diferentes absorbedores, o diferentes TCO en el mismo absorbedor. Cuando Méndez-Gamboa et. al. propuso la figura de mérito de densidad de flujo fotónico, se utilizó para evaluar el rendimiento de los TCO en celdas solares de CdTe, sin embargo, en este trabajo, esta figura de mérito se utilizó para evaluar el rendimiento de las películas ITO previstas como TCO en celdas solares P3HT:PCBM. Para hacer el cálculo del flujo fotónico en este estudio, solo se consideraron los fotones absorbidos en el rango de energía que va desde el band gap del ITO hasta el band gap P3HT:PCBM (1.9 - 3.7 eV aprox.), es decir, no se consideraron los fotones fuera de este rango de energía.



**Figura 5.5.** Resistividad y figura de mérito de densidad de flujo fotónico de las películas de ITO en función de  $P_{Ar}$ .

Para realizar el cálculo, se consideró el espectro de flujo de fotones global masa de aire = 1.5, para analizar la densidad máxima de fotocorriente  $J_{ph \max}$  para un TCO particular. El  $J_{ph \max}$  se obtiene en el rango del espectro de energía solar ( $I_S$ ) de la banda prohibida del material absorbente ( $E_g$ ) a la banda prohibida del TCO ( $E_{TCO}$ ) utilizado como contacto frontal en una celda solar.

$$J_{ph \max} = e \int_{E_g}^{E_{TCO}} \frac{I_S(h\nu) T(h\nu)}{h\nu} d(h\nu) \quad (5.4)$$

En donde  $T$  es la transmitancia. En nuestro caso, utilizamos  $E_g = 1,9$  eV para celdas solares orgánicas P3HT:PCBM (Koster, Mihailetschi, y Blom 2006). Es importante notar que la determinación de la banda prohibida usando el diagrama de Tauc no es el método más preciso; existen numerosos errores asociados a esta metodología siendo el más influyente la extrapolación manual del eje  $h\nu$  para  $E_g$ . Sin embargo, en el caso de la figura de mérito del flujo fotónico, el cálculo preciso del ITO  $E_g$  no es crucial. El uso del formalismo de Tauc en la figura de mérito del flujo fotónico solo afecta al  $E_{TCO}$ , que es simplemente el límite superior de la integral a lo largo del cual se realiza el cálculo. Dado que la energía del band gap del ITO se localiza alrededor de 3,7 eV, que es aproximadamente 330 nm, en esas longitudes de onda, el espectro solar necesario para el cálculo del flujo fotónico es insignificante por tanto, la contribución general de tener la el valor preciso de la energía del band gap del

ITO Eg es bastante baja y consecuentemente el uso de este método en nuestro cálculo es válido.

Así entonces, esta figura de mérito se define por la relación entre  $J_{ph\ max}$  y la resistencia laminar ( $R_{Sh}$ ), que viene dada por la siguiente expresión:

$$\varphi_{TC} = \frac{J_{ph\ max}}{R_{Sh}} \quad (5.5)$$

En la Tabla 3 se hace una comparación entre los valores de densidad de fotocorriente obtenidos en este trabajo y el TCO ideal. Los valores de TCO ideales se calculan asumiendo una transmitancia del 100%, por lo tanto:

$$J_{ph\ ideal} = e \int_{E_g}^{E_{TCO}} \frac{I_S(h\nu)}{h\nu} d(h\nu) \quad (5.6)$$

La densidad de fotocorriente porcentual de pérdida  $J_{ph}$  varía de 10,5 a 13,9%, lo que indica pérdidas bajas en comparación con la película ITO ideal. La mejor figura de mérito de PFD se obtiene para las películas crecidas a 20 mTorr, que no corresponde al valor de porcentaje de pérdida más bajo debido a la alta resistencia de la hoja de las películas (Tabla 2). Los valores obtenidos en este trabajo sugieren que esta metodología puede ser empleada para fabricar TCOs adecuados para aplicaciones en celdas solares orgánicas.

**Tabla 3.** Densidad de fotocorriente de películas de ITO crecidas a diferentes presiones de Ar comparadas con el ITO ideal y los valores correspondientes de figura de mérito de densidad de flujo fotónico.

$P_{Ar}$ (mTorr)	$J_{ph\ max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{ph\ ideal}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_{ph\ loss\ percentage}$ (%)	$\varphi_{TC}$ (10 <sup>-2</sup> mA/Ω cm <sup>2</sup> )
7.5	14.79	16.87	12.3	1.6
10	14.46	16.81	13.9	7.5
20	15.08	16.89	10.7	8.1
30	15.14	16.93	10.5	4.2

Con el fin de comparar el rendimiento de nuestras películas a manera de TCO para celdas solares orgánicas con aquellos valores reportados en la literatura, calculamos la figura de mérito del flujo fotónico de las películas de ITO crecidas en condiciones similares (Ahn, Cho, y Kwon 2014; Álvarez-Fraga et al. 2015; Yudar

et al. 2016). Para ello, las imágenes de las curvas de transmitancia se digitalizaron utilizando el software gratuito GraphClick. Usando los valores de transmitancia obtenidos de esta digitalización, se calculó la densidad de fotocorriente considerando el band gap del P3HT:PCBM como 1.9 eV el cual se tomó como límite inferior de la integral de flujo fotónico y el band gap del TCO reportado en (Ahn, Cho, y Kwon 2014; Álvarez-Fraga et al. 2015; Yudar et al. 2016), como límite superior. Finalmente, se calculó el cociente entre la densidad máxima de fotocorriente y la resistencia laminar (valores reportados) para obtener la figura de mérito del flujo fotónico de los trabajos citados.

**Tabla 4.** Rugosidad superficial ( $S_a$ ) y propiedades eléctricas de las películas ITO depositadas por RF sputtering a varios presiones de argón.

Referencia	$(J_{ph})_{max}$ mA/cm <sup>2</sup>	$R_{sh}$ Ω/sq	$\varphi_{TC}$ (10 <sup>-2</sup> mA/Ω cm <sup>2</sup> )
Nuestro trabajo	15.08	187	8.1
(Álvarez-Fraga et al. 2015)	15.47	1556	1
(Yudar et al. 2016)	14.6	1.52x10 <sup>5</sup>	1 x 10 <sup>-2</sup>
(Ahn, Cho, y Kwon 2014)	13.63	1638	8 x 10 <sup>-1</sup>

En la Tabla 4, se muestran los valores así calculados; Estos datos sugieren que para la implementación como TCO para celdas solares orgánicas, las películas ITO presentadas en este trabajo funcionan mejor que los reportados anteriormente en (Ahn, Cho, y Kwon 2014; Álvarez-Fraga et al. 2015; Yudar et al. 2016).

En resumen, las películas delgadas de ITO se crecieron mediante RF sputtering a 200 W de potencia y a temperatura ambiente, variando la presión de argón en la cámara de crecimiento. En lugar de calentar, la potencia de RF relativamente alta proporcionó la energía necesaria para mejorar el proceso de difusión de las especies depositadas en el sustrato, mejorando así la cristalinidad de las películas.

Se obtuvieron transmitancias superiores al 85% en la región visible del espectro electromagnético independientemente de la presión de argón utilizada, se obtuvo un valor medio de resistividad de 10<sup>-3</sup> Ω cm; por tanto, se puede decir que en cuanto

a transparencia y resistividad, el uso de estas películas como TCOs para su uso en celdas solares orgánicas es factible.

Las pérdidas de fotocorriente obtenidas para nuestras películas (inferiores al 14%) y los valores de figura de mérito de flujo fotónico relativamente altos en comparación con informes de TCOs fabricadas en condiciones similares, indican que su desempeño es suficiente para que nuestras películas se implementen como TCO en muchas aplicaciones. Además, el no necesitar ningún calentamiento de sustrato o tratamiento térmico posterior, hace que estas películas sean muy buenas candidatas para utilizarse como TCOs en la electrónica orgánica.

## **Capítulo 6 Mejora de la fotocorriente de películas P3HT:PCBM:Au en función de la concentración de nanopartículas añadidas**

En este capítulo se propone un método para estimar cuánto se pueden aumentar las fotocorrientes mediante la adición de nanopartículas de oro en la capa P3HT:PCBM, sin tener que llevar a cabo el complejo proceso de fabricar una celda completa. El efecto de ajuste de la variación de la concentración de nanopartículas de oro sobre las propiedades ópticas de estas películas se analizó midiendo la absorción óptica. Para estimar la contribución de la variación de la absorción óptica, se calcularon las fotocorrientes teóricas generadas para estas películas como capas activas utilizando una ecuación de densidad de flujo fotónico. Con esta metodología es posible estimar la cantidad de energía que se puede recolectar con una determinada concentración de nanopartículas de oro. Se obtuvieron mejoras de hasta un 26% en comparación con películas sin nanopartículas de oro añadidas.

No hay duda de que las celdas orgánicas (OPV) tienen inconvenientes, algunos de ellos importantes, sus bajas tasas de eficiencia y su corta vida útil se encuentran probablemente entre los más desafiantes, pero también es cierto que existen muchas tecnologías exitosas basadas en semiconductores orgánicos. El hecho de que en este momento, en el mercado global, las pantallas de teléfonos móviles más avanzadas y apreciadas estén basadas en OLED (diodos emisores de luz orgánicos); y que los televisores OLED se acercan a las 50,000 horas de vida útil, así como el hecho de que la industria automotriz utiliza cada vez más pigmentos orgánicos en las pinturas para automóviles a pesar de que la luz solar es un enemigo conocido de los materiales orgánicos (McGehee y Goh 2008), son señales alentadoras de que los materiales semiconductores orgánicos estables se pueden implementar con éxito en dispositivos complejos.

Actualmente, los records de eficiencia de conversión de energía de las celdas orgánicas a nivel laboratorio son del orden del 15% (NREL 2021). Estas eficiencias son bastante modestas en comparación con las de las celdas de silicio, por lo que pueden parecer una tecnología ineficiente, sin embargo, si se toman en cuenta los

costos de fabricación, su relación costo/beneficio suena bastante prometedora. Una forma de mejorar la eficiencia de las celdas solares es encontrar una forma eficaz de atrapar la luz en la capa activa; y varios estudios se han centrado en eso. Notarianni et al. (Notarianni et al. 2014) investigó los muchos enfoques en torno a las nanopartículas metálicas embebidas en celdas orgánicas y señaló dos mecanismos para mejorar la absorción de la luz: aumentar la dispersión directa de la luz y mejorar el campo cercano. Para las nanopartículas metálicas con un diámetro más pequeño que la longitud de onda de la luz, la mejora del campo local debido a la resonancia plasmónica hace que actúen como pequeñas antenas, promoviendo así la absorción de luz en el área circundante. Se han reportado trabajos similares sobre el uso de nanopartículas metálicas para propiciar la resonancia plasmónica (Chou y Chen 2014; Liang et al. 2016), variando factores como la forma, tamaño y ubicación de las nanopartículas insertadas en los dispositivos. Aunque existen varios estudios en la literatura que reportan aumentos de la eficiencia en celdas orgánicas a través de la mejora de la absorción óptica potenciada por efectos plasmónicos mediante la adición de nanopartículas metálicas en la heterounión, la metodología propuesta en este trabajo permite estimar la influencia de las propiedades ópticas en las fotocorrientes teóricas generadas en la capa activa de OPV.

### **6.1 Procedimiento experimental**

Se eligieron para este trabajo el poli (3-hexiltiofeno) (P3HT), y el [6,6] - fenil C61-ácido butírico éster metílico (PCBM), combinando estos dos materiales se puede preparar una mezcla mediante un procesamiento de solución simple en una mezcla de donador / aceptor en la configuración de heterounión de volumen(BHJ). Esta configuración presenta celdas solares fiables en una amplia variedad de condiciones de procesamiento (Dang, Hirsch, y Wantz 2011), los experimentos se llevaron a cabo en condiciones atmosféricas.

Las muestras fueron crecidas en vidrio Corning 1737 utilizando la técnica de recubrimiento por rotación. Esta deposición se calibró para obtener películas de 200 nm de espesor. Para este efecto se hizo agitar la solución P3HT:PCBM durante 4 horas a 85 ° C, seguido de la adición de las nanopartículas de oro. La solución de

P3HT y PCBM, (Aldrich) tenía una relación en peso de 1: 1 y se mezcló con 1,2-diclorobenceno a una concentración de 20 mg / ml.

Cuatro muestras de P3HT:PCBM:Au fueron crecidas con un espesor de aproximadamente 200 nm. Mediante la adición de nanopartículas de oro funcionalizadas con dodecanotiol (tamaño de partícula de 3-5 nm, 2% p / v en tolueno, Aldrich) a la solución de P3HT: PCBM en concentraciones de 0, 0.8, 1.6 y 2.4 mg, etiquetadas como S0, S1, S2 y S3 respectivamente.

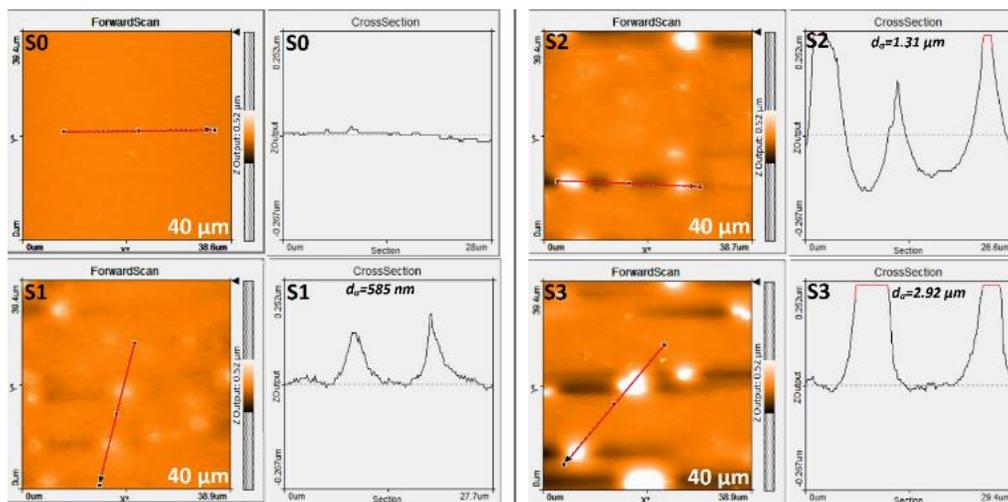
Todas las películas fueron calentadas en aire a 210 ° C durante 10 minutos para eliminar el solvente.

La absorción óptica y la transmitancia se midieron con un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Visible ChemStation. La morfología de la superficie de la película se determinó usando un microscopio de fuerza atómica Nanosurf (AFM). Se utilizó el software de análisis Easy-Scan AFM para proporcionar el valor medio de rugosidad ( $S_a$ ), utilizando la rugosidad media de la superficie medida (40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$ ). El análisis de los perfiles de sección transversal permitió medir el diámetro medio ( $d_a$ ) de los clústeres formados a lo largo de la superficie.

La figura 39 presenta imágenes AFM con perspectivas de vista superior y sección transversal de cada una de las muestras. Se observa claramente que a medida que aumenta la concentración de partículas de oro (AuNP), también aumenta el tamaño de los clústeres formados en la superficie.

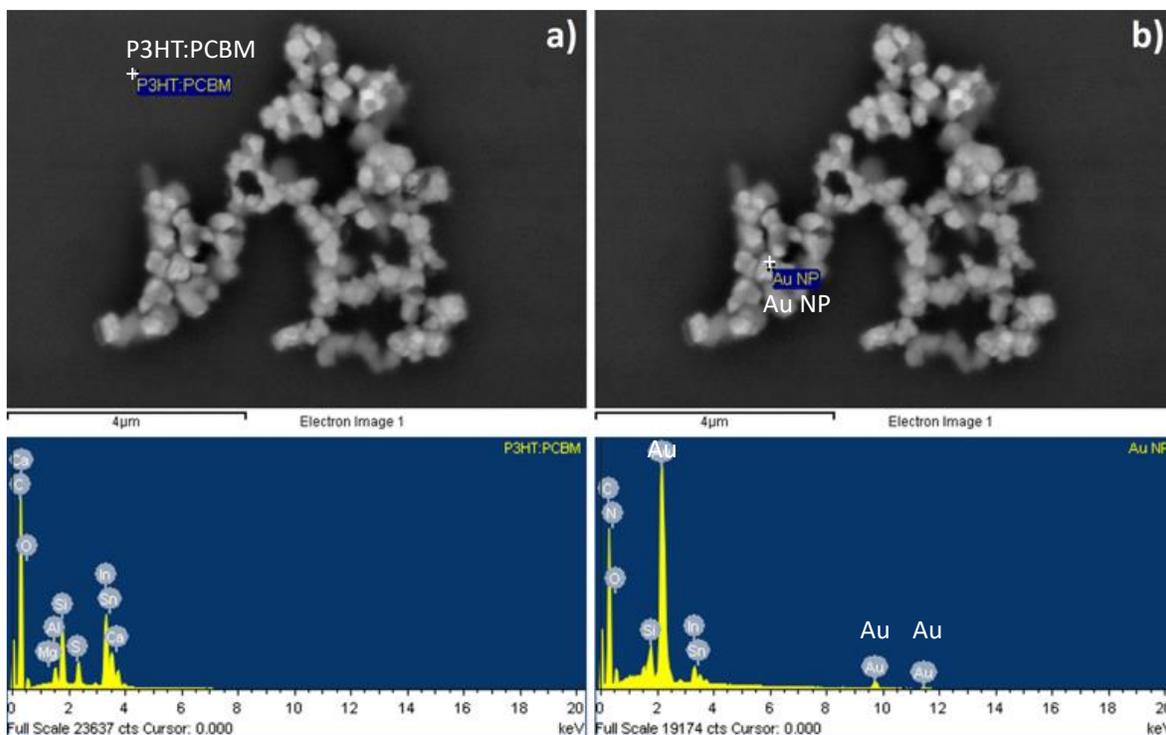
Varios estudios han reportado que las condiciones óptimas donde la luz se dispersa más en la capa activa se logran cuando el tamaño del elemento dispersante es del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz que se pretende dispersar (Mock et al. 2002; Royer et al. 1987; Xu et al. 2003; Yoon et al. 2010), en nuestro caso la morfología que mejor se adecúa al rango de longitud de onda de la luz visible es la muestra S1 cuyo tamaño promedio de clúster se encuentra en el rango de centenas de nanómetros (585 nm).

## 6.2 Resultados y discusiones



**Figura 6.1.** Imágenes AFM de vista superior y sección transversal para películas con diferentes concentraciones de AuNP.

En la figura 6.1 se presentan las mediciones SEM y EDS para la película S1, en ellas se puede observar que no existen elementos distintos a los reportados en las muestras. También se puede ver en los espectros EDS que el pico de oro varía considerablemente entre los clústeres de nanopartículas y la capa orgánica circundante. Por lo tanto, esta evidencia respalda nuestra afirmación de que las variaciones en la absorbancia entre las muestras se deben únicamente a la variación en la concentración de nanopartículas de oro.

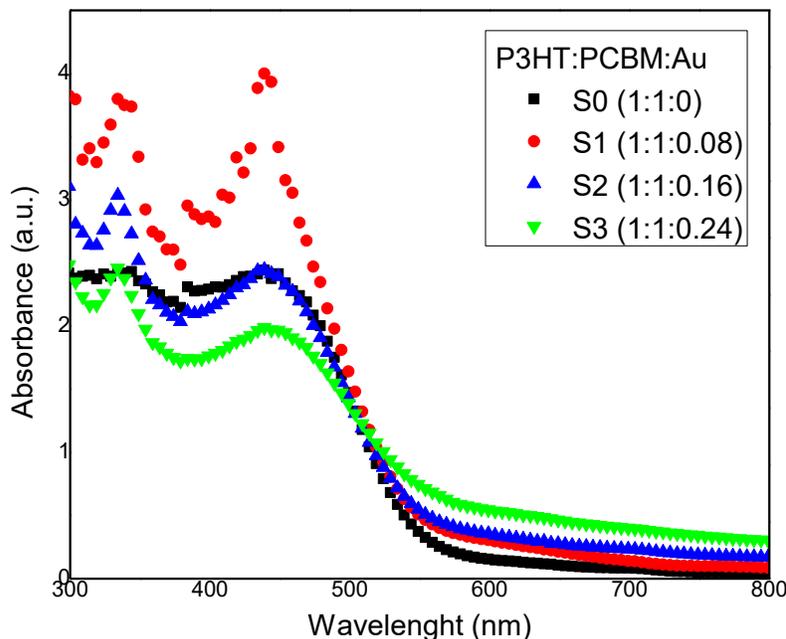


**Figura 6.2.** Mediciones de SEM y EDS realizadas en dos áreas de la película S1. a) Sobre la mezcla P3HT:PCBM y b) sobre el grupo de nanopartículas de oro.

La Fig. 6.2 muestra las absorbancias de las muestras P3HT:PCBM:Au después de haber sido calentadas, se pueden observar picos característicos a 340 nm y 440 nm aproximadamente. Se muestra que S1 tiene los valores más altos, los resultados de S2 son bastante similares a S0, y S3 tiene los valores más bajos de todos. El aumento de absorbancia en S1 puede correlacionarse con la acción de la resonancia de plasmón superficial localizada alrededor de las nanopartículas de oro, aumentando la capacidad de dispersión de la luz de la película y, por tanto, su absorción.

Con la ayuda de imágenes SEM pudimos obtener un perfil muy preciso del grosor de las películas, sin embargo, a medida que variaba la concentración de nanopartículas de oro, las aglomeraciones de AuNP aparecen dispersas al azar en la superficie de las películas, estos grupos impactan en la rugosidad superficial. El valor medio de rugosidad corresponde al promedio aritmético de la altura de la superficie absoluta medida desde el plano medio, y fue proporcionado por el software de análisis Easy-Scan AFM. La rugosidad media varía entre cada muestra de la siguiente manera: S0 = 8 nm, S1 = 16 nm, S2 = 24 nm, S3 = 51 nm.

Es difícil obtener una medida exacta del espesor a lo largo de toda la superficie, ya que la rugosidad no es uniforme en toda ella, pero esta variación en la rugosidad superficial tiene un leve impacto en el espesor total de la película, y dado que esta variación no contribuye en gran medida al espesor de las películas, los espectros de la figura 6.3 se midieron considerando un valor de espesor aproximado de 200 nm para todas las muestras.

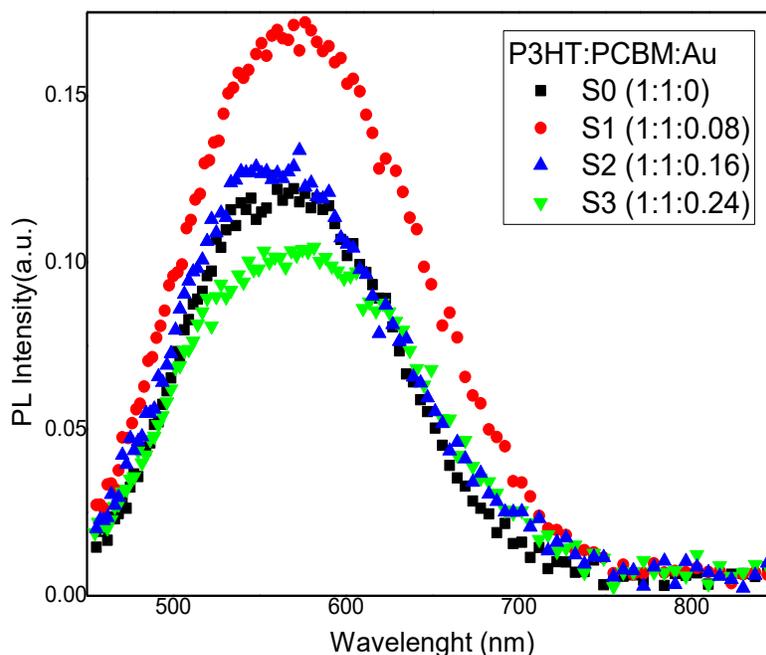


**Figura 6.3.** Espectros de absorción de películas de P3HT: PCBM: Au a diferentes concentraciones de AuNP.

Los valores de absorbancia más bajos de S2 y S3 se pueden explicar debido a la interferencia entre los campos locales, que interfieren en la disociación del excitón de las nanopartículas debido a la mayor concentración de NP (Etchegoin et al. 2004). Un caso similar a este trabajo fue reportado por Wang et al. (Wang et al. 2012), quien incorporó nanopartículas de oro en la capa activa de sus dispositivos a diferentes concentraciones, lo que resultó en un aumento de la eficiencia de conversión para bajas concentraciones y una disminución de las propiedades eléctricas para las muestras con mayor concentración.

La fotoluminiscencia es una técnica muy útil a la hora de analizar el rendimiento óptico de la capa activa y, junto con los espectros de absorbancia, puede proporcionar información valiosa acerca de su comportamiento (Chang et al. 2013;

Janssen et al. 2007; Maruhashi et al. 2017; Zheng et al. 2017). Los espectros PL de películas P3HT: PCBM: Au se muestran en la Fig. 6.4. Todos los espectros presentan una sola banda con forma gaussiana alrededor de 570 nm, y a medida que cambia la concentración de nanopartículas de oro, también cambia la intensidad PL correspondiente. Es sabido que con la introducción de nanopartículas metálicas es posible mejorar la eficiencia PL mediante la excitación de plasmones superficiales debido al campo cercano óptico fuertemente confinado ya que maximiza las interacciones entre la luz y las moléculas (Chang et al. 2013; Janssen et al. 2007; Maruhashi et al. 2017; Zheng et al. 2017). Al comparar la intensidad PL de S0 (sin nanopartículas) y S1 (con nanopartículas de Au en concentración 0.08), se observó un factor de mejora del 43%. Los resultados de PL están muy bien correlacionados con las mediciones de absorbancia, lo que indica que la concentración de nanopartículas de oro utilizada en S1 produce la mejor respuesta plasmónica.

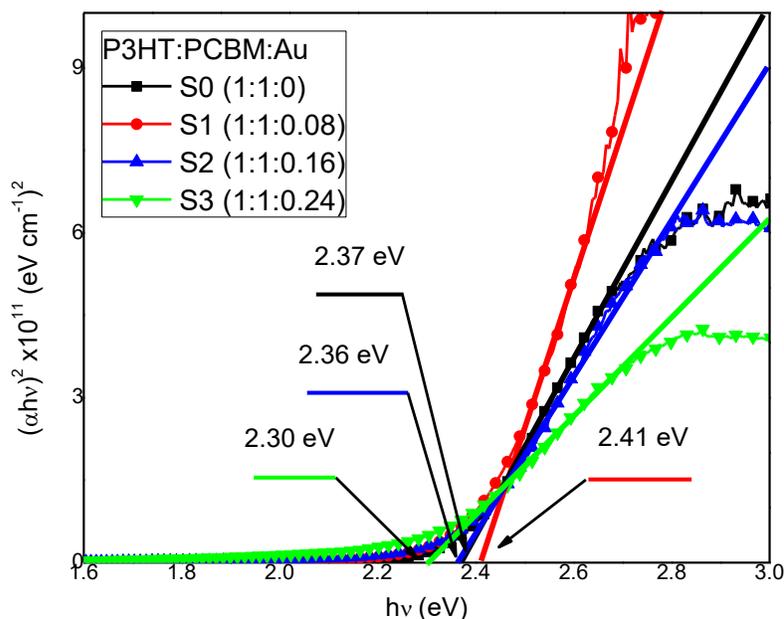


**Figura 6.4.** Espectros de fotoluminiscencia de películas P3HT: PCBM: Au con diferentes concentraciones de AuNP.

Las fotocorriente teóricas generadas por P3HT: PCBM: Au como capas activas hipotéticas en un dispositivo se calcularon utilizando la ecuación reportada por

Mendez et al (Mendez-gamboa, Castro-rodriguez, y Perez-quintana 2016). Misma que fue usada en el capítulo 5 para calcular la densidad de fotocorrientes (ecuación 5.4).

La figura 6.5 muestra los coeficientes de absorción en función de la energía, los valores de banda prohibida óptica de las muestras varían entre 2,30 y 2,41 eV. Es importante notar que los valores de fotocorriente obtenidos por este método consideran que todos los fotones incidentes son absorbidos, ignorando los muchos mecanismos de pérdida que ocurren durante el proceso de conversión.



**Figura 6.5.** Coeficiente de absorción en función de la energía para las películas P3HT: PCBM: Au con diferentes concentraciones de AuNP.

**Tabla 5.** Valores de densidad de fotocorriente teóricos para películas P3HT:PCBM:Au y band gap.

Sample	P3HT:PCBM:Au	$E_g$ (eV)	$J_{PH}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\Delta J_{PH}$ (%)
<b>S0</b>	1:1:0	2.37	3.86	100
<b>S1</b>	1:1:0.08	2.41	4.85	126
<b>S2</b>	1:1:0.16	2.36	3.83	99
<b>S3</b>	1:1:0.24	2.30	3.54	92

En la Tabla 6 se presentan las densidades de fotocorriente teóricas calculadas de las muestras y la variación entre las que tienen nanopartículas y S0. Con S1 alcanzando el valor más alto de  $J_{PH}$ , esto se traduce en un aumento del 26% con respecto a S0, mientras que S2 y S3 presentan una disminución del 1% y 8% de S0 respectivamente. Como se puede ver tanto en la absorción óptica como en los espectros de PL, S1 presenta mejores propiedades ópticas notables que conducen a un aumento en la energía que se puede recolectar.

## Capítulo 7 Conclusiones

Se cumplió de manera satisfactoria el objetivo principal de esta investigación que consistió en el desarrollo de una metodología que permitiera mejorar las propiedades ópticas de la mezcla P3HT:PCBM como capa activa mediante la adición de nanopartículas de manera estandarizada y repetible.

Para este efecto fue necesario diseñar e implementar técnicas que permitieran añadir nanopartículas en la mezcla P3HT:PCBM, así como las plataformas que nos permitieron desarrollar nuestras propias celdas orgánicas como fue el caso del desarrollo de nuestros propios TCO de ITO, fabricados a temperatura ambiente. De la misma forma se diseñó una metodología para realizar toda la caracterización opto-eléctrica necesaria para poder correlacionar propiedades morfológicas y ópticas de las películas delgadas con los cálculos de las fotocorrientes teóricas generadas por éstas.

Finalmente se integraron todos los procedimientos para poder estimar la contribución de cuánto afecta la variación de la concentración de nanopartículas a la absorción óptica.

A pesar de que varios estudios han estudiado los efectos plasmónicos de la adición de nanopartículas metálicas en celdas solares orgánicas para aumentar la dispersión de la luz en la capa activa, no se dispone de mucha información sobre metodologías que permitan estimar la contribución de cuánto afecta la variación de la concentración de nanopartículas a la absorción óptica sin tener que construir un dispositivo OPV real y medir sus propiedades.

En resumen, este trabajo se centra en proporcionar un método para estimar cuánto se pueden incrementar las fotocorrientes añadiendo nanopartículas de oro en la mezcla, sin tener que realizar el complejo proceso de fabricar una celda completa. Midiendo la absorción óptica y usando una ecuación de flujo fotónico, es posible obtener una buena aproximación de cuánta energía se puede recolectar con una concentración dada de nanopartículas de oro.

### **Trabajo futuro**

Este trabajo deja un precedente a partir del cual se pueden basar estudios futuros como por ejemplo investigar acerca de la optimización de contactos para minimizar las pérdidas por recolección, el empleo y evaluación de capas adicionales de diversos materiales para incrementar la eficiencia de las celdas solares orgánicas, la nano estructuración de la capa activa P3HT:PCBM para optimizar su rendimiento, la funcionalización de los fullerenos, entre otras posibilidades.

## Capítulo 8 Referencias

- Ahn, Min Hyung, Eou Sik Cho, y Sang Jik Kwon. 2014. "Characteristics of ITO-resistive touch film deposited on a PET substrate by in-line DC magnetron sputtering". *Vacuum* 101: 221–27.
- Ajayan, J et al. 2020. "A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies". *Superlattices and Microstructures*: 106549.
- Al-hamdani, Ali H. 2014. "Structural and Optoelectronic Properties of Nanostructured ITO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis Technique". *Journal of Materials Science and Engineering* 4(12): 346–52.
- Álvarez-Fraga, L et al. 2015. "Indium-tin oxide thin films deposited at room temperature on glass and PET substrates: Optical and electrical properties variation with the H<sub>2</sub>-Ar sputtering gas mixture". *Applied Surface Science* 344: 217–22.
- Chandra, G Hema, J Pérez De la Cruz, y J Ventura. 2011. "The influence of argon pressure and RF power on the growth of InP thin films". *Semiconductor Science and Technology* 26(7): 75017.
- Chang, Sheng Hsiung et al. 2013. "Broadband charge transfer dynamics in P3HT: PCBM blended film". *Optics letters* 38(24): 5342–45.
- Chapin, Daryl M, C S Fuller, y G L Pearson. 1954. "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power". *Journal of Applied Physics* 25(5): 676–77.
- Chaturvedi, Neha, Sanjay Kumar Swami, y Viresh Dutta. 2014. "Plasmonic effect of spray-deposited Au nanoparticles on the performance of inverted organic solar cells". *Nanoscale* 6(18): 10772–78.
- Chen, Xiaoqiang et al. 2013. "Insight into the efficiency enhancement of polymer solar cells by incorporating gold nanoparticles". *Solar Energy Materials and*

*Solar Cells* 111: 1–8.

Chou, Chun Hsien, y Fang Chung Chen. 2014. “Plasmonic nanostructures for light trapping in organic photovoltaic devices”. *Nanoscale* 6(15): 8444–58.

Cui, Hai-Ning et al. 2008. “Influence of oxygen/argon pressure ratio on the morphology, optical and electrical properties of ITO thin films deposited at room temperature”. *Vacuum* 82(12): 1507–11.

Dang, Minh Trung, Lionel Hirsch, y Guillaume Wantz. 2011. “P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research”. *Advanced Materials* 23(31): 3597–3602.

Etchegoin, P. et al. 2004. “Localized plasmon resonances in inhomogeneous metallic nanoclusters”. *Chemical Physics Letters* 383(5–6): 577–83.

File, Powder Diffraction. 1967. “Joint committee on powder diffraction standards”. *ASTM, Philadelphia, Pa*: 9–185.

Fung, M K et al. 2012. “Indium oxide, tin oxide and indium tin oxide nanostructure growth by vapor deposition”. *Current Applied Physics* 12(3): 697–706.

Gheidari, A Mohammadi, F Behafarid, G Kavei, y M Kazemzad. 2007. “Effect of sputtering pressure and annealing temperature on the properties of indium tin oxide thin films”. *Materials Science and Engineering: B* 136(1): 37–40.

Glatthaar, Markus et al. 2007. “Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy”. *Solar energy materials and solar cells* 91(5): 390–93.

Gopalan, Sai-Anand et al. 2018. “A new optical-electrical integrated buffer layer design based on gold nanoparticles tethered thiol containing sulfonated polyaniline towards enhancement of solar cell performance”. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174: 112–23.

Haacke, G. 1976. “New figure of merit for transparent conductors”. *Journal of Applied Physics* 47(9): 4086–89.

- Hammad, Talaat Moussa. 2009. "Effect of annealing on electrical, structural, and optical properties of sol-gel ITO thin films". *physica status solidi (a)* 206(9): 2128–32.
- Hauch, Jens A et al. 2008. "Flexible organic P3HT: PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime". *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92(7): 727–31.
- Honsberg, C.B., y S.G. Bowden. 2019. "PV Education".  
<https://www.pveducation.org> (el 26 de noviembre de 2020).
- Janssen, G et al. 2007. "Optimization of morphology of P3HT/PCBM films for organic solar cells: effects of thermal treatments and spin coating solvents". *The European Physical Journal-Applied Physics* 37(3): 287–90.
- Khusayfan, N M, y M M El-Nahass. 2013. "Study of structure and electro-optical characteristics of indium tin oxide thin films". *Advances in Condensed Matter Physics* 2013.
- Kittel, Charles, Paul McEuen, y Paul McEuen. 1996. 8 *Introduction to solid state physics*. Wiley New York.
- Koseoglu, Hasan et al. 2015. "Improvement of optical and electrical properties of ITO thin films by electro-annealing". *Vacuum* 120: 8–13.
- Koster, L J A, V D Mihailetschi, y P W M Blom. 2006. "Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells". *Applied Physics Letters* 88(9): 93511.
- Krebs, Frederik C, y Kion Norrman. 2007. "Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15(8): 697–712.
- De La Cruz, Sergio et al. 2012. "Compact surface structures for the efficient excitation of surface plasmon-polaritons". *physica status solidi (b)* 249(6): 1178–87.

- Liang, Eng et al. 2016. "A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT : PCBM organic thin film solar cells". 36: 12–28.
- Lim, Eng Liang et al. 2016. "A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT: PCBM organic thin film solar cells". *Organic Electronics* 36: 12–28.
- Maruhashi, Haruto et al. 2017. "Fabrication and Characterization of PCBM: P3HT-based Thin-film Organic Solar Cells with Zinc Phthalocyanine and 1, 8-Diiodooctane". *Chemical and Materials Engineering* 5(1): 1–7.
- Mayer, Alex C et al. 2007. "Polymer-based solar cells". *Materials today* 10(11): 28–33.
- McGehee, Michael D, y Chiatzun Goh. 2008. "Organic Semiconductors for Low—Cost Solar Cells". En *AIP Conference Proceedings*, AIP, 322–30.
- Mendez-Gamboa, J A et al. 2016. "A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides for solar cells using photonic flux density". *Thin Solid Films* 599: 14–18.
- Mendez-gamboa, J A, R Castro-rodriguez, y I V Perez-quintana. 2016. "A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides for solar cells using photonic flux density". *Thin Solid Films* 599: 14–18.
- Minami, Tadatsugu. 2005. "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes". *Semiconductor science and technology* 20(4): S35.
- Mirzaei, Sedigheh, Pascale Jolinat, y Guy Ablart. 2014. "Effect of Gold Nanoparticles on the Efficiency of Poly (3-hexylthiophene): Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methylester Solar Cells". *Journal of nanoscience and nanotechnology* 14(7): 5283–87.
- Mock, J J et al. 2002. "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles". *The Journal of Chemical Physics* 116(15): 6755–59.
- Nelson, Jenny, James Kirkpatrick, y Punniamoorthy Ravirajan. 2004. "Factors

- limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices". *Physical Review B* 69(3): 35337.
- Norrman, Kion, y Frederik C Krebs. 2006. "Lifetimes of organic photovoltaics: using TOF-SIMS and  $^{18}\text{O}_2$  isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms". *Solar energy materials and solar cells* 90(2): 213–27.
- Notarianni, Marco et al. 2014. "Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells". *Solar Energy* 106: 23–37.
- NREL. 2021. "Best Research-Cell Efficiencies Chart." *Renawable Energy Laboratory National*. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200925.pdf>.
- Otieno, Francis et al. 2017. "Improved efficiency of organic solar cells using Au NPs incorporated into PEDOT: PSS buffer layer". *AIP Advances* 7(8): 85302.
- Pammi, S V N, Hyun-June Jung, y Soon-Gil Yoon. 2011. "Low-temperature nanocluster deposition (NCD) for improvement of the structural, electrical, and optical properties of ITO thin films". *IEEE Transactions on Nanotechnology* 10(5): 1059–65.
- Rao, K Narasimha, y Sanjay Kashyap. 2006. "Preparation and characterization of indium oxide and indium tin oxide films by activated reactive evaporation". *Surface Review and Letters* 13(02n03): 221–25.
- Raoufi, Davood, y Faegh Hosseinpanahi. 2012. "Surface morphology dynamics in ITO thin films". *Journal of Modern Physics* 3(08): 645.
- Royer, P, J P Goudonnet, R J Warmack, y T L Ferrell. 1987. "Substrate effects on surface-plasmon spectra in metal-island films". *Physical Review B* 35(8): 3753.
- Tang, Ching W. 1986. "Two-layer organic photovoltaic cell". *Applied physics letters* 48(2): 183–85.
- Tauc, J. 1974. "Optical properties of amorphous semiconductors". En *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Springer, 159–220.

- Terzini, E, P Thilakan, y C Minarini. 2000. "Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature". *Materials Science and Engineering: B* 77(1): 110–14.
- Tsai, Shu-Ju, Mihaela Ballarotto, Hung-Chih Kan, y Raymond J Phaneuf. 2015. "Effect of Extended Extinction from Gold Nanopillar Arrays on the Absorbance Spectrum of a Bulk Heterojunction Organic Solar Cell". *Energies* 8(3): 1547–60.
- Tuna, Ocal, Yusuf Selamet, Gulnur Aygun, y Lutfi Ozyuzer. 2010. "High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen". *Journal of Physics D: Applied Physics* 43(5): 55402.
- Tzounis, L, C Gravalidis, A Papamichail, y S Logothetidis. 2016. "Enhancement of P3HT: PCBM photovoltaic shells efficiency incorporating core-shell Au@ Ag plasmonic nanoparticles". *Materials Today: Proceedings* 3(3): 832–39.
- Wang, Charlie C.D. et al. 2012. "Optical and electrical effects of gold nanoparticles in the active layer of polymer solar cells". *Journal of Materials Chemistry* 22(3): 1206–11.
- Xu, G et al. 2003. "Wavelength tuning of surface plasmon resonance using dielectric layers on silver island films". *Applied Physics Letters* 82(22): 3811–13.
- Yap, Seong Shan, Thian Khok Yong, Chen Hon Nee, y Teck Yong Tou. 2016. "Pulsed Laser Deposition of ITO: From Films to Nanostructures". En *Applications of Laser Ablation-Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification*, InTech.
- Yoon, Woo-Jun et al. 2010. "Plasmon-enhanced optical absorption and photocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic devices using self-assembled layer of silver nanoparticles". *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94(2): 128–32.
- Yudar, H Hakan et al. 2016. "Surface and optical properties of indium tin oxide

layer deposition by RF magnetron sputtering in argon atmosphere". *Applied Physics A* 122(8): 748.

Zheng, Fei et al. 2017. "Poly (3-hexylthiophene) coated graphene oxide for improved performance of bulk heterojunction polymer solar cells". *Organic Electronics* 44: 149–58.

Zhou, Li et al. 2015. "Dual plasmonic-enhanced bulk-heterojunction solar cell incorporating gold nanoparticles into solution-processed anode buffer layer and active layer". *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 9(2): 115–19.

## Capítulo 9 ANEXO 1

Participación en el XXVIII International Materials Research Congress 18-23 de Agosto de 2019, Cancún, México, con el título: “Optical Absorption Enhancement of P3HT:PCBM Films through Gold Nanoparticles”.

<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34417.30563>

## OPTICAL ABSORPTION ENHANCEMENT OF P3HT:PCBM FILMS THROUGH GOLD NANOPARTICLES

David Andres Canto Reyes<sup>1</sup>, Rodrigo Armando Soberanis Ortiz<sup>1</sup>, José Ángel Méndez-Gamboa<sup>1</sup>, Milenis Acosta Díaz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Yucatán, Laboratorio de Materiales, Facultad de ingeniería, Mexico.

Organic solar cells have been object of intensive research in the last decades due to its potential to be produced at lower cost than their inorganic counterpart. It wasn't until recent years however, that they reached high enough efficiencies to be considered a feasible alternative to the wide spread silicon based technologies. Although there are many materials and configurations that can be used to fabricate organic solar cells; the optoelectronic properties are strongly influenced by the preparation conditions and growing techniques. One way to improve their efficiency is to find an effective way to trap light in the active layer. A methodology to enhance the optical absorption of P3HT:PCBM films is hereby presented. Four samples (S0, S1, S2, S3) were prepared by blending gold nanoparticles at concentrations of 0, 0.8, 1.6 and 2.4 mg, in P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyil), Aldrich) and PCBM ([6,6]-Phenyl C61 Butyric Acid Methyl Ester 99.5%, Aldrich) at a weight ratio of 1:1 diluted in 1,2-dichlorobenzene at 20 mg/mL. Films were grown on Corning glass by spin-coating and annealed at 270 °C. The UV-Vis spectrophotometry data showed that by introducing spherical gold nanoparticles in the mixture, it is possible to increase the light reflection due to localized plasmon resonances. Samples with gold nanoparticles presented plasmonic modes which considerably increased the absorbance values compared with samples without them. To estimate the contribution of the absorption enhancement of samples S1, S2, and S3 respect to S0, theoretical photocurrents generated for these films as hypothetical active layers, were calculated using a photonic flux density equation reported by Mendez et al. [1] and improvements up to 26% were obtained compared to films without added gold nanoparticles. The methodology proposed in this work may have promising applications in active materials for organic solar cells.

References:

[1] J.A. Mendez-Gamboa, R. Castro-Rodriguez, I. V Perez-Quintana, R.A. Medina-Esquivel, A. Martel-Arbelo, A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides for solar cells using photonic flux density, *Thin Solid Films*. 599 (2016) 14–18.

**Keywords:** Organic solar cells, P3HT:PCBM, Gold nanoparticles

**Acknowledgment:**

This work has been supported by CONACYT-SENER under contract 254667. D. Canto-Reyes acknowledge Conacyt postgraduate scholarship.

**Presenting author's email:** david\_canto88@hotmail.com

## Capítulo 10 ANEXO 2

Publicación del artículo de investigación titulado “Room-temperature ITO electrodes evaluated for organic solar cells using a photonic flux density figure of merit” en la revista Journal of Materials Science: Materials in Electronics.



# Room-temperature ITO electrodes evaluated for organic solar cells using a photonic flux density figure of merit

D. Canto Reyes<sup>1</sup> · J. A. Mendez-Gamboa<sup>1</sup> · M. Rivera Vidal<sup>1</sup> · M. Acosta<sup>1</sup>

Received: 15 December 2017 / Accepted: 25 April 2018  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

## Abstract

The performance of ITO films grown by RF sputtering as a transparent conductive oxide (TCO) was evaluated using a photonic flux density figure of merit. This figure of merit provides additional information compared to other figures of merit, since it includes in its analysis the performance along the electromagnetic spectrum comprehended between the TCO bandgap energy and the absorber bandgap energy. The ITO thin films were grown by 200 W power RF sputtering without any substrate heating or post annealing treatment varying the Ar pressure. Instead of heating, the relatively high RF power provided the energy needed to enhance the diffusion process of the sputtered species in the substrate, thus improving crystallinity. Transmittances greater than 85% were obtained in the visible region of the spectrum independently of the argon pressure used. Regarding the electrical resistivity, an average value of  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  was obtained at 300 K. Photocurrent losses were calculated in order to compare the grown ITO films performance with an ideal one. The photonic flux density figure of merit obtained in this work suggests that the overall performance is sufficient to be implemented as TCOs in many applications; moreover, the lack of substrate heating or post-annealing treatment makes these films good candidates to be used as TCOs in heat sensitive devices such as P3HT:PCBM.

## 1 Introduction

Transparent conductive oxides (TCO) have been the object of intensive research in the last decades due to its potential use in different industry branches. Indium-tin-oxide (ITO) is the best example of a modern TCO. It is one of the most widely used compounds in the thin film photovoltaic industry. Its main properties are: 85% optical transmittance in the range of 400–1000 nm, electrical resistivity of the  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$  order at 300 K and an approximate 3.75 eV bandgap [1, 2].

TCOs are generally grown as thin films on glass substrates. In order to achieve this goal, various growing techniques are used. For instance, thermal evaporation [3], laser ablation [4], sputtering [1], chemical spray pyrolysis [5] and sol–gel [6] among others have been used. Sputtering is the most used growing technique since it produces thin films with high homogeneity, adhesion, repeatability and industrial scaling.

Figures of merit are used to establish a compromise relationship between the optical and electrical properties optimized for a TCO, being most frequently used in literature the Haacke figure of merit [7]. The photonic flux density figure of merit (PFD) reported by Mendez-Gamboa et al. [8], however, provides more information since it includes in its analysis the performance of a TCO along different wavelengths in comparison with the Haacke figure of merit which only evaluates the performance at a 500 nm wavelength. When Mendez-Gamboa et al. first proposed the photonic flux density figure of merit, they used it to evaluate the performance of TCOs in CdTe solar cells. In this work however, the photonic flux density figure of merit was used to evaluate the performance of ITO films intended as TCO in P3HT:PCBM solar cells. This method considers all the photo-generation contributions in the solar spectrum comprehended between the absorber bandgap energy and the TCO band gap energy. This characteristic makes it ideal for TCO comparison in solar cells. In order to obtain the photonic flux integral in this study, only the photons absorbed in the energy range from the ITO films to P3HT:PCBM were considered, so the photons outside this bandgap energy range (1.9–3.7 eV approx.) were not considered in the calculation. This figure of merit can then be used to compare the same TCO in

✉ M. Acosta  
adiaz@correo.uady.mx

<sup>1</sup> Material Science Laboratory, Engineering School, Universidad Autónoma de Yucatán, 97300 Mérida, Yucatán, Mexico

## Capítulo 11 ANEXO 3

Publicación del artículo de investigación titulado “Photocurrent enhancement estimation of P3HT:PCBM:Au films as a function of gold nanoparticles concentration” en la revista Gold Bulletin.



# Photocurrent enhancement estimation of P3HT:PCBM: Au films as a function of gold nanoparticles concentration

D. Canto-Reyes<sup>1</sup> · R. A. Soberanis-Ortiz<sup>1</sup> · I. Riech<sup>1</sup> · J. A. Mendez-Gamboa<sup>1</sup> · M. Acosta<sup>1</sup>

Received: 10 June 2020 / Accepted: 6 October 2020  
© Springer Nature Switzerland AG 2020

## Abstract

This report provides a method to estimate how much the photocurrents can be increased by adding gold nanoparticles in P3HT:PCBM films, without having to carry out the complex process of fabricate a whole cell. The tuning effect of varying the gold nanoparticle concentration on optical properties of these films was analyzed by measuring optical absorption. To estimate the contribution of the optical absorption variation, theoretical photocurrents generated for these films as active layers were calculated using a photonic flux density equation. With this methodology, it is possible to estimate the amount of energy that can be harvest with a given gold nanoparticle concentration. Improvements up to 26% were obtained compared with films without added gold nanoparticles.

**Keywords** Gold nanoparticles · P3HT:PCBM · Photocurrent · Photonic flux density · Optical absorption

## Introduction

Organic solar cells have been object of intensive research in the last decades due to its potential to be produced at lower cost than their inorganic counterpart. It was not until recent years, however, that they reached high enough efficiencies to be consider a feasible alternative to the widespread silicon-based technologies. There are many organic materials and configurations that can be used to fabricate organic solar cells, yet the optoelectronic properties are strongly influenced by the preparation conditions and growing techniques.

There is no doubt that organic photovoltaics (OPV) have drawbacks, some of them major ones. Their low efficiency rates and their short lifespans are probably among the most challenging, yet it is also true that there are many successful organic semiconductor-based technologies. The fact that right now, in the global market, the most advanced and appreciated cellphone screens are OLED (organic light-emitting diodes) based, and that OLED TVs are now approaching 50,000 hours lifespans, as well as the fact that the automotive industry are increasingly using organic pigments in car paints despite that

sunlight is a well-known enemy of organic materials[1], are encouraging signs that reliable and stable organic semiconductor materials can be successfully implemented in complex devices.

Currently the energy conversion efficiency records of organic research cells are in the order of 15% [2]. These efficiencies are quite modest compared with those of silicon cells, so they might seem an inefficient technology; however if the manufacturing costs are taken into consideration, its cost/benefit ratio sounds quite promising. One way to improve solar cells efficiency is to find an effective way to trap light in the active layer, and several studies have focused on that. Notarianni et al. [3] investigated the many approaches around embedded metallic nanoparticles in OPV and pointed out two mechanisms to improve light absorption: increasing the forward scattering of light and near-field enhancement. For metallic nanoparticles with diameter smaller than the wavelength of light, the local field enhancement due to plasmonic resonance makes them act like antennas to promote light absorption in the surrounding area. Similar works on the use of metallic nanoparticles for plasmonic resonance have been reported [4, 5], with variety in factors such as shape, size, and location of the nanoparticles inserted into the devices. Although there are various studies in literature that deals OPV efficiency boosting via plasmon-enhanced optical absorption by adding metal nanoparticles in the bulk

✉ M. Acosta  
adiaz@correo.uady.mx

<sup>1</sup> Materials Science Laboratory, Engineering School, Universidad Autónoma de Yucatán, 97300 Mérida, Yucatán, México