

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DESARROLLO DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA  
UTILIZARSE COMO CAPA BUFFER EN CELDAS  
ORGÁNICAS DE P3HT:MEH-TA”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

VERENICE RAMÍREZ CRUZ

DIRIGIDA POR

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

Co-DIRIGIDA POR

Dra. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2015.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DESARROLLO DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA  
UTILIZARSE COMO CAPA BUFFER EN CELDAS  
ORGÁNICAS DE P3HT:MEH-TA”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**VERENICE RAMÍREZ CRUZ**

DIRIGIDA POR

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

Co-DIRIGIDA POR

**Dra. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA**

SINODALES

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

DIRECTOR

Dra. Ma. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA

Co-DIRECTOR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SINODAL

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

SINODAL

---

---

---

---

## **Agradecimientos**

A mis padres por su apoyo en todo momento, por ser un ejemplo a seguir y mis primeros maestros en la vida.

A mis hermanas que estuvieron conmigo y me brindaron su apoyo moral.

A mi novio por estar a mi lado y brindarme su apoyo durante estos años de estudio.

A la Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena por ser mi asesora durante la realización de esta tesis de licenciatura, brindarme su apoyo y confianza.

Al Dr. José Santos Cruz por ser mi profesor y asesor durante mis estudios de licenciatura y brindarme su apoyo.

A la UAQ, por los servicios y apoyo que me dieron desde el inicio y hasta el final de mis estudios de licenciatura.

A la UNAM por su apoyo en la infraestructura necesaria para la realización de este proyecto de tesis.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este trabajo de tesis, a través del proyecto SEP-CONACyT CB176450.

A mi jurado de revisión de tesis, Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena, Dr. José Santos Cruz, Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández y al Dr. José de Jesús Coronel Hernández, por su tiempo dedicado en la revisión de mi tesis y sus aportaciones para completarla.

Agradecimiento al FONDO SECTORIAL SENER-CONACYT 245811.

Agradecimiento al FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. 27, Con título: Desarrollo y fabricación de módulos de celdas solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizadas con colorante (DSC) y puntos cuánticos (QDs), y de orgánicas fotovoltaicas (OPVs).

Agradecimiento a los Técnicos académicos:

A la Mtra. Evelyn Díaz Cruz, (Instituto de energías renovables) por su apoyo en la caracterización eléctrica de los dispositivos.

Al Mtro. Alejandro Baray Calderón, (Instituto de energías renovables) por las mediciones de fotorespuesta de los dispositivos.

Al Dr. Omar Martínez Álvarez, (UPGTO) por las mediciones de Microscopia de Fuerza Atómica.

A la Dra. Marina Vega González, (CGEO-UNAM) por las mediciones de difracción de Rayos- X.

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
INDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Celdas solares	1
1.2. Fundamentos básicos de las celdas solares	4
1.2.1. Unión N-P	6
1.2.2. Fotocorriente y parámetros clave en las celdas fotovoltaicas	9
1.2.3. Efecto Hall	12
1.3. Polímeros conjugados	13
1.3.1. Propiedades electrónicas de los polímeros conjugados	14
1.3.2. Poli-3-hexiltiofeno (P3HT)	14
1.3.3. Poli [2-metóxi-5-(2) etilhexilóxi]-1,4- fenilenovinileno (MEH-PPV)	16
1.4. Sol-Gel	16
1.5. Propiedades de los Óxidos	18
1.5.1. Óxido de cinc	18
1.5.2. Dióxido de titanio	19
2. HIPÓTESIS	22
3. OBJETIVOS	23
3.1. Generales	23
3.2. Específicos	23
4. METODOLOGÍA	24
4.1. Reactivos	24
4.2. Material y Equipo	24
4.3. Diseño	26

4.4. Limpieza de sustratos	26
4.4.1. Limpieza de sustratos de vidrio Corning	26
4.4.2. Limpieza de sustratos de vidrio con una capa conductora de ITO	27
4.5. Síntesis de ZnO por sol-gel	28
A) Preparación de la solución de sol-gel	28
B) Obtención de películas de ZnO	30
4.6. Síntesis de TiO <sub>2</sub> por sol-gel	30
A) Preparación de la solución de sol-gel	30
B) Obtención de películas de TiO <sub>2</sub>	32
4.7. Preparación de heterouniones en volumen de P3HT:MEH-TA	32
4.7.1. Colocación de los contactos de grafito	34
4.7.2. Evaporación de metal de Au	34
4.7.3. Preparación de los dispositivos ITO/ZnO (TiO <sub>2</sub> )/P3HT:MEH-TA/Carbono/Au	34
4.8. Caracterización de películas delgadas de ZnO y TiO <sub>2</sub>	35
4.9. Difracción de Rayos X	35
4.10. Espectroscopia Uv-Vis	36
4.11. Perfilometría	36
4.12. Efecto Hall	37
4.13. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	38
4.14. Caracterización eléctrica de los dispositivos	38
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1. Películas de ZnO	40
5.1.1. Difracción de Rayos X	40
5.1.2. Transmisión óptica	41
5.1.3. Perfilometria: Espesor de la película	42
5.1.4. Calculo de él ancho de banda (E <sub>g</sub> )	42
5.1.5. Medición del Efecto Hall	44
5.1.6. Curvas J-V de los dispositivos de ZnO	45
5.1.7. Eficiencia cuántica y fotocorriente de los dispositivos de ZnO	47

5.1.8. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de la película de ZnO y sus dispositivos ITO/ZnO/ P3HT:MEH-TA /C/Au.	48
5.2. Películas de TiO <sub>2</sub>	50
5.2.1. Difracción de Rayos X	50
5.2.2. Transmisión óptica	51
5.2.3. Calculo de él ancho de banda (E <sub>g</sub> )	52
5.2.4. Medición del Efecto Hall	53
5.2.5. Curvas J-V de los dispositivos de TiO <sub>2</sub>	55
5.2.6. Eficiencia cuántica y fotocorriente de los dispositivos de TiO <sub>2</sub>	55
5.2.7. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de la película de TiO <sub>2</sub> y sus dispositivos	57
5.3. Polímeros	59
5.3.1. Difracción de Rayos X de película de P3HT:MEH-TA	59
6. CONCLUSIONES	61
7. REFERENCIAS	63

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Propiedades del ZnO.	19
2. Propiedades del TiO <sub>2</sub> .	21
3. Reactivos para la síntesis del compuesto ZnO.	28
4. Reactivos para las síntesis del compuesto TiO <sub>2</sub> .	30
5. Reactivos para la preparación de las heterouniones en volumen de P3HT:MEH-TA.	33
6. Parámetros utilizados en el perfilometro.	37
7. Caracterización de las muestras.	39
8. Resultados de la medición de espesor de la película de ZnO.	42
9. Concentración de portadores de la película de ZnO.	44
10. Movilidad de la película de ZnO.	44
11. Resistividad de la película de ZnO.	45
12. Rugosidad (película y dispositivos de ZnO), $V_{oc}$ , $J_{sc}$ y eficiencia cuántica.	50
13. Concentración de portadores de la película de TiO <sub>2</sub> .	54
14. Movilidad de la película de TiO <sub>2</sub> .	54
15. Resistividad de la película de TiO <sub>2</sub> .	54
16. Rugosidad (película y dispositivos de TiO <sub>2</sub> ), $V_{oc}$ y $J_{sc}$ eficiencia cuántica.	59



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Diagrama esquemático de la trayectoria de derivación en las celdas solares orgánicas sin (a) y con (b) la capa intrínseca buffer de ZnO.	3
2. Diagrama esquemático de la estructura del dispositivo (a) y el diagrama de banda (b) con la capa intrínseca buffer de ZnO.	3
3. (a) Esquema más simple para una celda orgánica, (b) diseño de una celda solar orgánica en la estructura de heterounión de volumen.	5
4. Distribución de la probabilidad de encontrar un electro a un determinado nivel energético en un semiconductor intrínseco, n y p. Posición del Nivel de Fermi en cada caso.	6
5. (a) Bandas de conducción y valencia en una unión p-n, (b) Curva I-V de un diodo p-n.	7
6. Posibles zonas de generación de un par electrón-hueco.	9
7. Curvas de densidad de corriente-voltaje en fotoceldas en oscuridad e iluminación.	9
8. Espectro solar estándar AM1.5 a nivel del mar.	11
9. Estructura del Poli-3-hexiltiofeno (P3HT).	15
10. Estructura del Poli [2-metóxi-5-(2) etilhexilóxi]-1,4- fenilenovinileno (MEH-PPV).	16
11. Estructuras cristalinas de ZnO: a) sal de roca cubica, b) blenda de zinc cúbica y c) wurzita hexagonal.	18
12. Estructura del rutilo y anatasa. La celda unitaria del rutilo tiene las dimensiones de $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ , $c = 9.502 \text{ \AA}$ .	20
13. Diagrama del diseño experimental.	26
14. Sistema para síntesis de ZnO.	29
15. (a) Recipiente con la solución de sol-gel, (b) sistema para proceso de inmersión del sustrato.	30

16. Cámara de guantes donde se lleva a cabo la preparación de la solución sol-gel de TiO <sub>2</sub> .	31
17. Sustrato para ser sumergido en la solución sol-gel.	32
18. Dispositivo fotovoltaico a desarrollar.	35
19. Perfilometro KLA Tencor D-100.	37
20. Difractograma de la película ZnO.	40
21. Espectro de transmisión óptica vs. longitud de onda de ZnO	41
22. Ancho de banda prohibida calculada mediante el modelo de Tauc para ZnO.	43
23. Curvas J-V de los dispositivos ITO/ZnO/P3HT:MEH-TA/C/Au en luz y oscuridad a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0, b) 1:0.125, c) 1:0.25, d) 1:0.35 y e) 1:0.5.	46
24. Eficiencia cuántica de los dispositivos ITO/ZnO/P3HT:MEH-TA/C/Au a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0.125, b) 1:0.35 y c) 1:0.5.	47
25. Imagen topográfica de AFM en 3 dimensiones del a) ZnO y de los dispositivos ITO/ZnO/P3HT:MEH-TA/C/Au con diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA: b)1:0, c) 1:0.125, d) 1:0.25, e) 1:0.35, f) 1:0.5.	49
26. Difractograma de la película delgada deTiO <sub>2</sub> .	51
27. Espectro de transmisión óptica vs. longitud de onda de TiO <sub>2</sub> .	52
28. Ancho de banda prohibida calculada mediante el modelo de Tauc para TiO <sub>2</sub> .	53
29. Curvas J-V de los dispositivos ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:MEH-TA/C/Au en luz y oscuridad a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0, b) 1:0.125, c) 1:0.25, d) 1:0.35 y e) 1:0.5.	56
30. Eficiencia cuántica de los dispositivos ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:MEH-TA/C/Au en luz y oscuridad a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0.125, b)1:0.35 y c) 1:0.5.	57

31. Imagen topográfica de AFM en 3 dimensiones de los dispositivos ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:MEH-TA/C/Au en luz y oscuridad a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0, b) 1:0.125, c) 1:0.25, d) 1:0.35 y e) 1:0.5. 58
32. Difractograma de la película de P3HT:MEH-TA. 60

## Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre capas buffer, de óxidos metálicos de cinc y titanio ( $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ ) elaboradas por la técnica de sol-gel, para aplicarlas en celdas solares orgánicas del tipo P3HT:MEH-TA. Se desarrolló un análisis de los resultados mediante la caracterización eléctrica y morfológica de las películas delgadas, apoyándose en distintas técnicas de caracterización como la microscopía de fuerza atómica, espectroscopía Uv-Vis, difracción de rayos X y caracterización eléctrica. Las celdas solares basadas en compuestos orgánicos ofrecen grandes ventajas en aspectos económicos, ambientales y tecnológicos. Con la adición de películas delgadas de óxidos metálicos se inserta una capa buffer que nos ayude a mejorar la estabilidad de las celdas orgánicas. Los óxidos de Zn y el Ti han atraído considerable atención en años recientes en celdas solares ya que exhiben alta transmisión óptica en el espectro visible, alta estabilidad química y bajo costo de fabricación. Se evaluó la eficiencia de las celdas con los diferentes óxidos metálicos obteniendo que la relación óptima de la capa activa P3HT:MEH-TA fue de 1:0.35 ya que la eficiencia cuántica es la mayor.

## ANTECEDENTES

### 1.1. Celdas solares

A nivel mundial la reducción de las reservas de los combustibles fósiles (petróleo principalmente) muestran la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar (Barbosa-García, y col., 2012). La búsqueda de estas fuentes alternas de energía es uno de los retos más importantes que la humanidad enfrenta actualmente. En particular, la energía solar está siendo explotada de varias maneras, pero la tecnología más frecuentemente usada es la de celdas solares basadas en silicio, donde la transformación directa de la luz del Sol en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico. La industria de estas celdas solares se inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5 % de la energía del Sol en 5 mW de potencia eléctrica (Pérez, 2013).

La aplicación de esta tecnología solar inorgánica la encontramos en muchos instrumentos como para la alimentación de teléfonos de emergencia en las carreteras, en una calculadora, en un reloj, en lámparas decorativas de jardín, etc. No obstante, la tecnología fotovoltaica (PV por sus siglas en inglés) basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros, requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora, ha restringido su uso masivo. Además, generan residuos tóxicos como el CO<sub>2</sub> (Barbosa-García, y col., 2012).

Las celdas solares basadas en materiales inorgánicos han mostrado un gran desarrollo, sin embargo, el alto costo de su producción ha imposibilitado su amplio uso. Por otro lado, el empleo de materiales orgánicos en la fabricación de celdas es una alternativa actualmente considerada por diversos grupos de investigación. Es decir, las celdas solares orgánicas están ganando fuerza como alternativas prometedoras debido a su bajo costo, efectividad, gran área y flexibilidad, a pesar de su baja eficiencia de conversión (Mbule, 2013) y tiempo de vida corto de semanas a meses o cerca de un año a nivel laboratorio (Barbosa-García, y col., 2012).

El rendimiento de estos dispositivos se puede mejorar mediante la adición de capas buffers, las cuáles tienen la principal función de crear un recubrimiento que mejore el acople mecánico entre la capa absorbente y el contacto eléctrico superior (Sin-Bi, 2014).

Las celdas solares orgánicas demuestran inestabilidad y no son confiables por su sensibilidad al aire. El principal problema que provoca la pobre estabilidad en las celdas solares orgánicas es probablemente la causa del hecho de que la capa ácida, PEDOT:PSS, unida al ánodo, ITO, inicia la difusión de indio hacia la capa orgánica activa (Sin-Bi, 2014).

Las celdas solares de polímeros han sido efectivamente mejoradas en cuanto a estabilidad usando metales con baja función de trabajo, mientras se evita el contacto directo del ITO con el PEDOT:PSS que es usado como capa buffer de transporte de huecos (Jung, 2014). Por lo tanto, existe una necesidad de fabricar celdas solares orgánicas con diferentes electrodos transparentes, como el ZnO. Otra razón de la baja eficiencia en las celdas orgánicas solares es la corriente en paralelo en el dispositivo.

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático de diferentes trayectorias de la corriente en paralelo en las celdas solares orgánicas, ya que la capa intrínseca de ZnO es altamente resistiva puede esperarse que proteja la celda solar de las cargas resistivas en paralelo. Además, la protección contra estas cargas resistivas mejora con el incremento de espesor de la capa intrínseca de ZnO, asumiendo que una capa más gruesa incrementa la resistencia en las trayectorias de las cargas en paralelo y por lo tanto, decrece la corriente de fuga (Sungeun, 2009).

La eficiencia de las celdas solares orgánicas usando P3HT reportadas con anterioridad llega a ser del 4% (Jouane Y., 2015). Uno de los retos a lograr es el aumento de la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica y un mayor tiempo de vida.

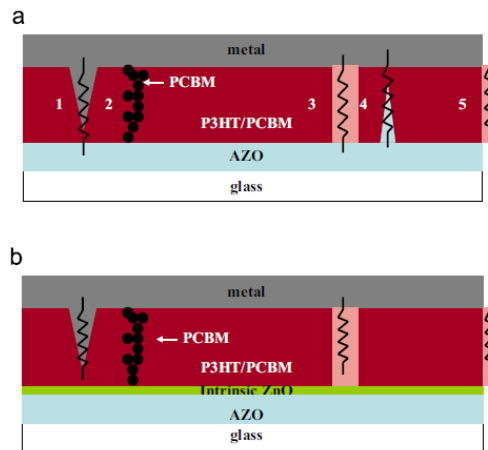


Figura 1. Diagrama esquemático de la trayectoria de derivación en las celdas solares orgánicas sin (a) y con (b) la capa intrínseca buffer de ZnO (Sungeun, 2009).

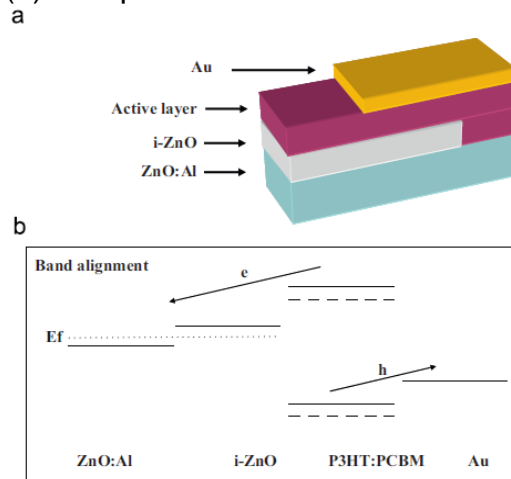


Figura 2. Diagrama esquemático de la estructura del dispositivo (a) y el diagrama energético de bandas planas (b) con la capa intrínseca buffer de ZnO (Sungeun, 2009).

Las celdas solares orgánicas normales demuestran inestabilidad y no son realmente confiables principalmente por la existencia de la capa ácida de poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS) en el ánodo de ITO y por su sensibilidad al aire. Problema que provoca la pobre estabilidad en las celdas solares orgánicas que probablemente es a causa del hecho de que la capa buffer ácida PEDOT:PSS unida al ánodo ITO inicia la difusión de indio hacia la capa orgánica activa (Sin-Bi, 2014).

El ZnO y el TiO<sub>2</sub> han atraído una considerable atención en los años recientes en celdas solares ya que exhiben alta transmitancia óptica en el espectro visible, alta estabilidad química y bajo costo de fabricación. En estudios anteriores se ha demostrado que una capa intrínseca de óxido de cinc permite un mayor transporte de portadores de carga evitando su recombinación y por tanto, se evita la pérdida de eficiencia de conversión en los dispositivos orgánicos (Jae-Hyeong, 2013). Con la adición de películas intrínsecas de óxidos metálicos se puede llegar a crear una capa buffer que ayude en la eficiencia.

Con base a lo expuesto arriba, lo que se propone en este trabajo es sintetizar dos óxidos, uno de cinc y otro titanio por el método de sol-gel, para evaluarlos como capa buffer en dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

La principal limitante para la fabricación y uso de las celdas solares orgánicas a gran escala ha sido su baja eficiencia de conversión, sin embargo las celdas solares orgánicas han incrementado su eficiencia progresivamente empleando la estructura bulk heterojunction (hetero-unión en volumen), basado en la formación de una heterounión donador/aceptor en volumen. Como donador de electrones se usa el P3HT (poli-3-hexiltiofeno) y como aceptor el PCBM (metil éster del ácido fenil-C61-butirico), estos se mezclan en una sola capa fotoactiva (Urrego S., 2013).

## 1.2. Fundamentos básicos de las celdas solares

El funcionamiento de las celdas solares se debe al efecto fotovoltaico, dicho efecto se presenta cuando fotones provenientes de la luz del Sol inciden en la superficie de la celda solar, creando pares  $e^- - h^+$  en el material semiconductor.

La luz es absorbida por el material orgánico y se produce un excitón. El excitón se desplaza entre las moléculas orgánicas generando una disociación de éste (esto es, la separación de los huecos y electrones) y son los huecos y electrones “libres” quienes migran a sus respectivos electrodos produciendo un voltaje y una corriente. En su configuración más simple de una sola película orgánica entre dos electrodos: ánodo y cátodo (Barbosa-García, y col., 2012).



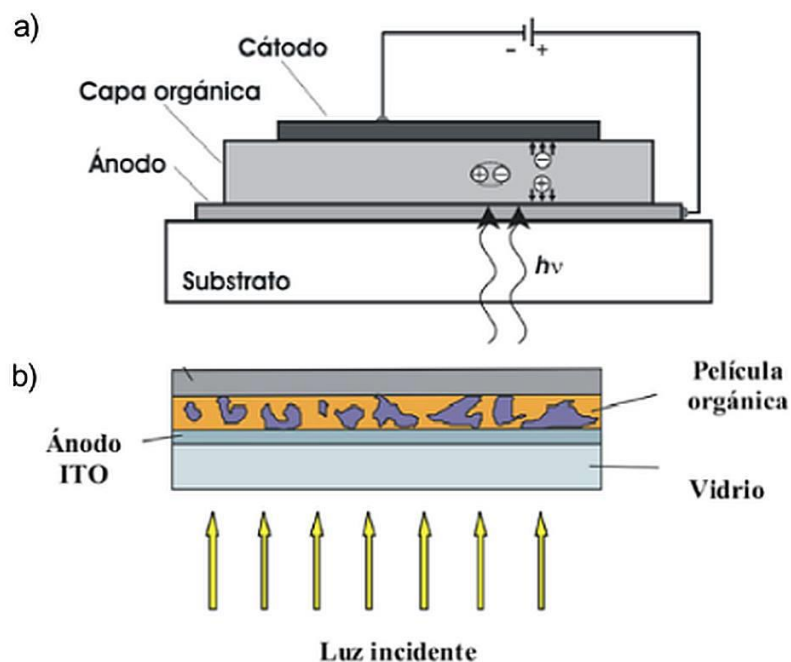


Figura 3. (a) Esquema simple de una celda orgánica, (b) diseño de una celda solar orgánica en la estructura de heterounión de volumen (Barbosa-García, y col., 2012).

En las celdas solares orgánicas se usan electrodos metálicos con baja y alta función de trabajo como cátodos y ánodos, respectivamente. La *función de trabajo* es la energía necesaria para el desprendimiento de un electrón en un metal. Lo anterior mejora la colección de carga en celdas. La función de trabajo de los electrodos debe además correlacionarse con los niveles energéticos, denominados LUMO (orbital molecular no ocupado más bajo) y HOMO (orbital molecular ocupado más alto) de los compuestos orgánicos empleados. Estos niveles LUMO y HOMO son análogos a las bandas de valencia y conducción en un semiconductor inorgánico. También, la movilidad de electrones y huecos, la cuál es la rapidez de carga eléctrica por unidad de campo eléctrico aplicado, es otro factor muy importante para el óptimo funcionamiento las celdas solares orgánicas. En general, los materiales orgánicos transportan preferentemente huecos o electrones con movilidades típicas de entre  $10^{-2}$  y  $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  (Barbosa-García, y col., 2012).

Las celdas solares se fabrican en base a la formación de una unión. Los cuatro tipos de uniones más importantes son:

- Homouniones: uniones p-n dentro del mismo material semiconductor.
- Estructura de heterocara: similares a las homouniones pero con un material ventana (band gap grande) para reducir las pérdidas por recombinación superficial.
- Heterouniones: uniones p-n dentro de dos semiconductores diferentes.
- Barrera Schottky: uniones metal-semiconductor.

### 1.2.1. Unión N-P

Un semiconductor dopado tipo n tiene su nivel de Fermi (Figura 4) cerca de la banda de conducción, ya que este nos indica el lugar donde hay un 50% de probabilidades de encontrar un portador y ahora hay muchos en la banda de conducción, por el contrario si está dopado tipo p el nivel de Fermi estará muy cercano a la banda de valencia, ya que la banda de conducción estará muy despoblada de electrones, así como la parte alta de la banda de valencia, poblada de huecos.

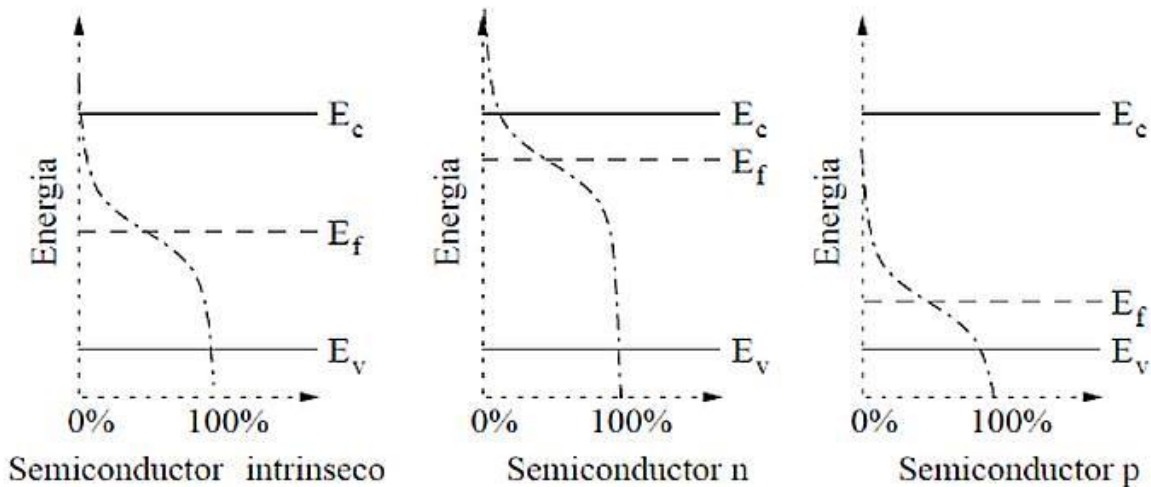


Figura 4. Distribución de la probabilidad de encontrar un electro a un determinado nivel energético en un semiconductor intrínseco, n y p. Posición del Nivel de Fermi en cada caso.

Al unir un semiconductor tipo p y tipo n, el principio de entropía hará que el exceso de portadores de signo contrario en cada uno de los materiales se uniformice, al producirse esta difusión y debido al mantenimiento de la carga, quedarán cargas positivas en el lado n (donadores sin electrón) y negativas en el lado p (aceptores sin hueco) generándose un campo eléctrico interno que impide que esta difusión continúe (Figura 5 a).

Cuando aplicamos un campo eléctrico contrario al generado, disminuye el campo que se opone a la circulación de carga quedando el diodo en polarización directa, mientras que cuando aplicamos un campo eléctrico, que incremente el existente, no se favorece la circulación de corriente (Figura 5 b). La fórmula de la corriente en una unión p-n ideal es:

$$I_d = I_{sat} (e^{eV_d/\eta KT} - 1) \quad (1)$$

Donde  $I_{sat}$  es la densidad de corriente de saturación,  $V_d =$  Corriente,  $K =$  constante de Boltzmann ( $8.62 \times 10^{-5}$  eV/K),  $T$  Temperatura en Kelvin.

Con lo que cuando  $V$  es positiva la corriente directa crece de forma exponencial y cuando  $V$  es negativa la corriente es  $I_{sat}$ , en sentido inverso.

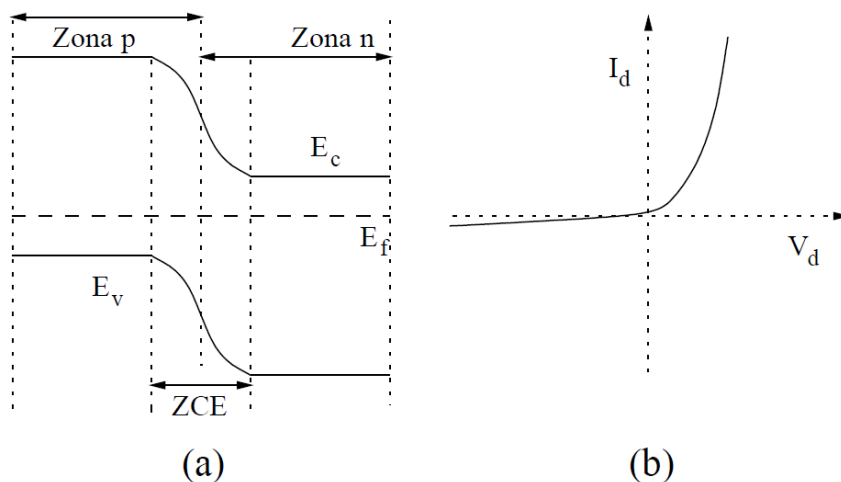


Figura 5. (a) Bandas de conducción y valencia en una unión p-n (b) Curva I-V de un diodo p-n.

En la zona de agotamiento de carga (donde hay campo eléctrico) hay portadores de ambos tipos, mientras que en el resto del diodo (por ejemplo en la zona n) hay muchos electrones y pocos huecos ( $n \gg p$ ), un electrón en exceso en la zona n tiene pocas probabilidades de encontrarse con un hueco con quien recombinarse por lo que el tiempo de vida será alto, sin embargo, en la zona de espacio de carga será bajo, lo mismo puede decirse para los huecos en el lado p. Supongamos un diodo p-n sin polarización y sobre el que incida radiación electromagnética (Figura 6), los pares electrón-hueco que incidan sobre la zona n o p desaparecerán rápidamente ya que el hueco generado en la zona n y el electrón generado en la zona p, encontrarán un electrón o un hueco con quien recombinarse, pero los pares generados en la zona de carga de espacio, aunque tienen alta probabilidad de recombinarse, también tienen un fuerte campo eléctrico que les aparta de la zona, por lo tanto, separa al electrón y al hueco enviando a cada uno a la zona en que son mayoritarios, donde tienen pocas probabilidades de recombinarse y ser transportados o colectados en los electrodos. Si el electrón llega antes que el hueco, para mantener la neutralidad de carga, un electrón se generará en el otro electrodo, recombinándose rápidamente con un hueco con lo que desaparece el par (lo mismo ocurre si hubiese llegado antes el hueco).

La descripción anterior es la unión N-P en un fotodiodo, donde hay una zona muy estrecha y de alto campo eléctrico (zona de espacio de carga, ZCE) en que se separan con facilidad los pares electrón-hueco y con un tiempo de vida corto, pero inmediatamente llegan a una zona en la que tienen tiempo de vida largo, por lo que son capaces de llegar al electrodo.

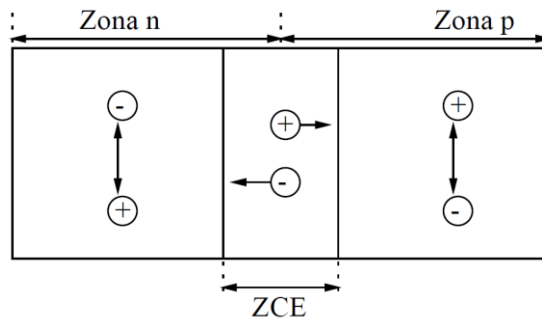


Figura 6. Posibles zonas de generación de un par electrón-hueco

### 1.2.2. Fotocorriente y parámetros clave en las celdas fotovoltaicas

La fotocorriente del diodo donde la corriente (que se considera positiva en el sentido de avance de las cargas positivas) va desde la zona n a la p es inversa. Esto implica que la fórmula (2) se modifique apareciendo un término negativo de la siguiente forma

$$I_d = I_{sat} (e^{eV_d/\eta kT} - 1) - I_f \quad (2)$$

Donde  $I_f$  es la corriente debida a los fotones o fotocorriente, así pues cuando tengamos luz incidiendo sobre el fotodiodo: Celda solar, la relación I-V evolucionará quedando de la forma que podemos ver en la figura 7.

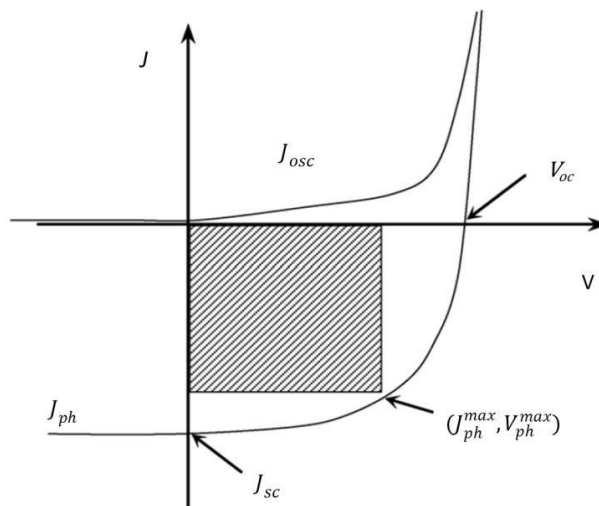


Figura 7. Curvas de densidad de corriente-voltaje en fotoceldas en oscuridad e iluminación.

La fotogeneración de pares electrón-hueco en el material colector de luz, seguida de la acumulación de portadores carga en los electrodos colectores, da origen a la diferencia de potencial entre los electrodos. Después de cargar la corriente fluye en el circuito externo. Si se incrementa la resistencia de carga, el potencial de la celda cambia de cero (en corto circuito,  $R \rightarrow 0$ ) al potencial de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) con  $R \rightarrow \infty$  (Figura 7). Al mismo tiempo la densidad de corriente cambia de su valor máximo ( $J_{sc}$ ) a cero. En cierto punto sobre la curva de corriente-voltaje ( $J_{ph}^{max} V_{ph}^{max}$ ), la fotocelda entrega la máxima densidad de potencia ( $P = J_{ph}^{max} V_{ph}^{max}$ ).

El cociente de la potencia máxima de salida y la potencia de la luz incidente,  $P_0$ , nos da la eficiencia de conversión de energía (o potencia) de la celda:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_0} \quad (3)$$

La calidad de las celdas fotovoltaicas es caracterizada también por el factor de llenado (FF) que está definido como:

$$FF = \frac{J_{ph}^{max} V_{ph}^{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (4)$$

Entonces

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_0} \quad (5)$$

Los cuatro parámetros  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $\eta$  y FF son clave del rendimiento de las celdas solares y deben ser determinadas bajo condiciones particulares de iluminación, llamadas condiciones de prueba estándar (STC-Standard Test Conditions).

Las condiciones de prueba estándar corresponden a una temperatura de 25 °C y una irradiancia de 100mWcm<sup>-2</sup>, con un espectro de masa de aire de 1.5 (AM1.5). La referencia estándar del espectro solar AM1.5 definido por la “Sociedad Americana para Pruebas y Materiales”, simula el efecto de la atmósfera terrestre bajo la radiación solar y corresponde al ángulo del Zenit solar (el ángulo entre la posición más alta y la posición actual del Sol) de 48.2 °. El espectro solar estándar AM1.5 al nivel del mar se presenta en la Figura 8.

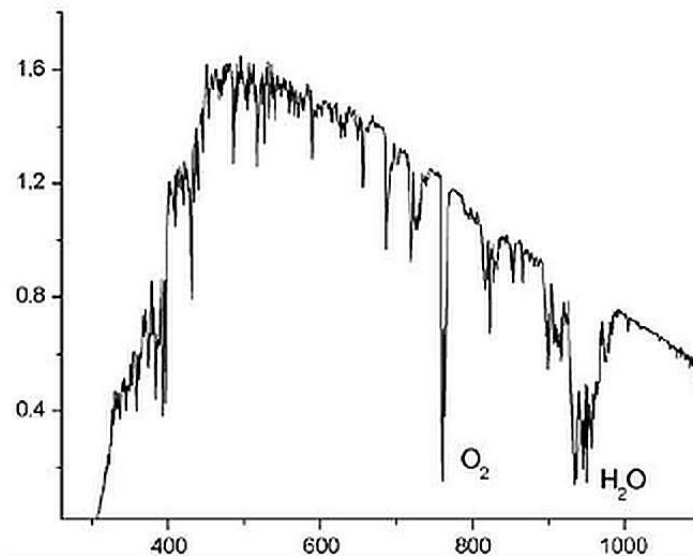


Figura 8. Espectro solar estándar AM1.5 a nivel del mar. (Rodríguez L., 2012).

Otro parámetro importante de las celdas fotovoltaicas es la eficiencia cuántica externa (EQE), definida como el número de electrones generados por fotón incidente, sin correcciones por pérdidas por reflexión. La EQE, bajo iluminación con luz monocromática a una longitud de onda  $\lambda$  (nm) está definida por la ecuación:

$$EQE = \frac{J_{sc} hc}{P_0 \lambda e} = \frac{1241 J_{sc}}{P_0 \lambda} \quad (6)$$

Donde  $J_{sc}$  es la densidad de corriente en corto circuito ( $A/cm^2$ ),  $P_0$  la potencia de la luz incidente ( $W/cm^2$ ),  $h$  es la constante de Planck (Js) y  $c$  es la velocidad de la luz (m/s).

Un valor elevado de EQE no garantiza una buena conversión de energía fotovoltaica, pero es esencial. La eficiencia de conversión cuántica de las celdas solares es usualmente mucho más baja que 100% debido a pérdidas asociadas con la reflexión de fotones incidentes, su imperfecta absorción por el material fotoactivo y la recombinación de los portadores de carga antes de llegar a los electrodos. Además, también hay pérdidas por resistencia eléctrica en la fotocelda y en el circuito externo (Rodríguez, 2012).

### 1.2.3. Efecto Hall

Cuando las cargas se mueven en un campo magnético, experimentan una fuerza perpendicular a su movimiento. Por lo tanto, si estas cargas se desplazan en un conductor serán impulsadas hacia un lado del mismo. Debido a esto se produce una separación de cargas denominada *Efecto Hall* (Tipler, 2005). Las magnitudes relevantes en este tipo de estudios son la resistividad, la concentración de portadores y la movilidad de éstos. La combinación de medidas de resistividad y de efecto Hall permite determinar dichas magnitudes.

El efecto Hall es una manifestación de la fuerza de Lorentz sobre un portador de carga sometido a un campo eléctrico y un campo magnético perpendiculares entre sí. Dicha fuerza desvía a los portadores de carga en la dirección perpendicular a ambos campos. Esto genera una acumulación de carga en uno de los bordes de la muestra que, junto con la carga no compensada del otro extremo, provoca la aparición de un campo eléctrico en dicha dirección. Dicho campo se conoce como campo de Hall y el potencial asociado a él se puede expresar de la siguiente forma:

$$V_H = \frac{BIR_H}{d} \quad (7)$$

Donde  $B$  es el campo magnético,  $I$  la intensidad de la corriente,  $d$  el espesor de la muestra y  $R_H$  el coeficiente Hall.

Por tanto, a partir de la medida del potencial de Hall se puede determinar el coeficiente Hall y a partir de éste se puede obtener la concentración de portadores, ya que:

$$R_H = \frac{-r}{ne} \quad (8)$$

Siendo  $n$  la concentración de portadores,  $e$  la carga eléctrica del electrón y  $r$  el factor de Hall. El valor de éste está comprendido entre 1 y 1.93, dependiendo de los mecanismos de dispersión presentes en el material. Sin embargo, es habitual considerarlo 1 en los análisis simples.



Si, además, se conoce la resistividad ( $\rho$ ) del material se puede calcular la movilidad de Hall ( $\mu_H$ ) de la siguiente manera:

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (9)$$

Así, combinando medidas de resistividad y de efecto Hall, se puede obtener información sobre la concentración de defectos o impurezas eléctricamente activas y, al menos cualitativamente, sobre la calidad estructural del material, ya que ésta puede determinar la movilidad de los portadores (Tena, 2004).

### 1.3. Polímeros conjugados

Los científicos Alan J. Heeger, Hideki Shirakama y Alan G. MacDiarmid fueron galardonados en el año 2000 con el premio Nóbel en Química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores. Premio debido al excelente trabajo realizado por estos científicos en el estudio de la conductividad de materiales aislantes que se transforman en materiales conductores después de ser dopados (Martin, 2008).

Los polímeros conjugados están constituidos por cadenas carbonadas de enlaces sencillos (enlaces  $\sigma$ ) y dobles (enlaces  $\pi$ ) alternados. Como es bien conocido, los sistemas de electrones  $\pi$  están muy deslocalizados y son fácilmente polarizables. Estas características juegan un papel muy importante en las propiedades eléctricas y ópticas de los sistemas poli-conjugados. Además, la naturaleza intrínseca cuasi unidimensional, la longitud de la conjugación, la fortaleza de las interacciones entre las diferentes cadenas, la extensión del desorden, así como la compleja morfología de los polímeros, ejercen, igualmente una influencia en las propiedades físicas de estos sistemas poli-conjugados.

Los polímeros conjugados están constituidos, en general, por unos pocos cientos de monómeros en la cadena (Martín, 2000).

### 1.3.1. Propiedades electrónicas de los polímeros conjugados

Las propiedades electrónicas de un material polimérico están determinadas por su estructura electrónica, la cuál se puede describir utilizando la Teoría de Orbitales Moleculares. Según esta teoría, el solapamiento de orbitales  $p_z$  adyacente, similar en tamaño y energía a lo largo de una gran superficie repetitiva, genera una elevada deslocalización electrónica por orbitales moleculares, similares en conjunto, a continuos energéticos.

El solapamiento enlazante de estos orbitales  $p_z$  da lugar a una serie de estados electrónicos moleculares ocupados referibles a una banda de valencia (BV) mientras que el solapamiento antienlazante de estos mismos orbitales genera otro estado electrónico molecular de orbitales moleculares desocupados equivalentes a una banda de conducción (BC). La diferencia energética entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) se denomina band gap ( $E_g$ ). La magnitud de esta diferencia determina las propiedades electrónicas y ópticas del material. En polímeros conjugados la  $E_g$  varía entre 0.5 eV y 4.0 eV. Esta separación energética se puede modificar mediante dopado oxidante o reductor, pudiendo transformar a los polímeros en semiconductores ( $E_g \approx 2$  eV) o conductores ( $E_g \approx 0$  eV), o también se puede modular por una modificación adecuada de la estructura química del polímero (Cid, 2008).

### 1.3.2. Poli-3-hexiltiofeno (P3HT)

El desarrollo del poli (3hexiltiofeno) (P3HT) inicio con la síntesis de 2,5-politiofeno (2,5-PT). Una de las primeras síntesis químicas de este polímero fueron reportadas en 1980 por dos grupos de investigadores. Describieron la policondensación del 2,5-dobromotiofeno catalizada por níquel. Este monómero reaccionó con magnesio en tetrahidrofurano (THF) y como resultado se obtuvo 2-magnesiobromo-5-bromotiofeno, el cuál en presencia de  $Ni(bipy)Cl_2$  ( $bipy=2,2'$ -bipiridil) produjo 2,5-PT. Describieron otro ejemplo de una ruta catalizada por metal al 2,5-PT, explotando acetilacetonas de Ni, Pb, Co y Fe como catalizador.

Desafortunadamente, el 2,5-politiofeno es un material insoluble e infusible, el cuál no puede ser procesado para implementación en dispositivos electrónicos (Marrocchi, 2012).

En la búsqueda de un politiofeno procesable y soluble, los 3-alquitiofenos fueron desarrollados con un método similar al usado para preparar 2,5-politiofeno.

Aun así, la polimerización de 3-hexil-tiofeno (3HT) puede resultar en tres diferentes sitios de acople. Aunque se han desarrollado metodologías sintéticas para controlar la regioregularidad química del P3HT, la cual afecta de manera importante las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de esta familia de polímeros.

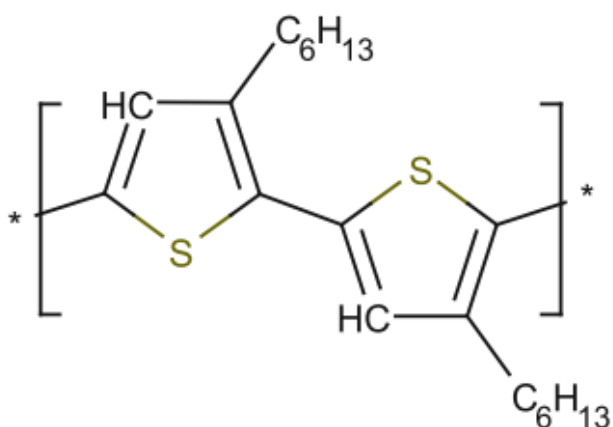


Figura 9. Estructura del Poli (3-hexiltiofeno) (Poelking, 2014).

El P3HT tiene un ancho de banda prohibida no ideal de aproximadamente 1.9 eV y su peso molecular es un parámetro crucial. Se ha demostrado que el P3HT en estado sólido con un alto peso molecular muestra una estructura periódica laminar que consiste en láminas cristalinas separadas por zonas interlaminares amorfas. Estas zonas amorfas parecen ser útiles para el transporte de carga porque entre más alto es el peso molecular, más alta es la movilidad de huecos en el P3HT puro (Trung y col., 2011).

### 1.3.3. Poli [2-metóxi-5-(2) etilhexilóxi]-1,4- fenilenvinileno (MEH-PPV)

El MEH-PPV es uno de los derivados del Poli (para-vinileno) (PPV) más estudiados. Algunos investigadores aseguran que su alta solubilidad puede ser una consecuencia de las ramificaciones en las cadenas laterales (Carvalho, 2004). Este polímero ha sido considerado un polímero conductor muy útil para varias aplicaciones optoelectrónicas, como sensores y celdas orgánicas solares, debido a su estabilidad ambiental y propiedades conductoras. El MEH-PPV actúa como un donador de electrones (polímero semiconductor tipo p) con una conductividad relativamente baja debido a su poca movilidad de huecos comparada con materiales semiconductores inorgánicos (Semendy y col., 2011).

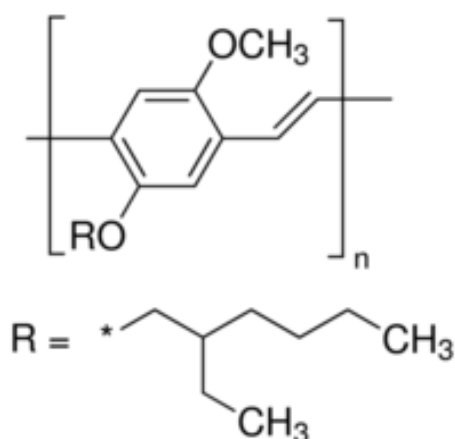


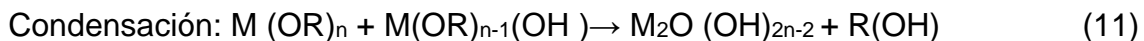
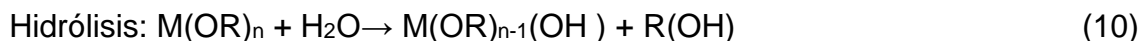
Figura 10. Estructura del Poli [2-metóxi-5-(2) etilhexilóxi]-1,4- fenilenvinileno (MEH-PPV) (Semendy y col., 2011).

### 1.4. Sol-Gel

En este método se utilizan precursores de alcóxidos metálicos, M-OR para formar los compuestos, sin embargo, por la gran reactividad de los metales de transición, es necesario prepararlos en el laboratorio a partir de sus sales como nitratos o acetatos (Santos, 2005). Se cuenta inicialmente con un sol, que es una solución que tiene

suspendidas partículas muy pequeñas. Al entrar en contacto con otra solución se forma una especie de gel.

Reacciones involucradas en el método:



Existen diferentes técnicas para formar la película a partir de este método. Una es el de inmersión-remoción, el cuál, el sustrato se sumerge en el sol y se retira a una velocidad controlada. El sol gelifica en el sustrato y se le da un tratamiento térmico posterior para eliminar el solvente y formar la película del compuesto. Una variante de esta técnica, el sustrato se mantiene fijo y lo que se mueve es el recipiente que contiene al sol. Otra técnica es la de rociado (spray), donde de igual manera, se puede formar la película por un rociado del sol sobre el sustrato (Richerson, 1982).

Frente a otras técnicas usadas en la obtención de películas delgadas, el proceso sol-gel ofrece varias ventajas que a continuación se enlistan:

- Se pueden obtener películas multicomponentes altamente homogéneas mezclando diferentes precursores en una misma solución.
- Las temperaturas requeridas para el procesamiento de las películas son bajas, ya que las temperaturas de secado y densificación están por debajo de las temperaturas de formación de los óxidos metálicos.
- Es un proceso simple y económico ya que se requiere de equipo e insumos de muy bajo costo.
- Se puede llevar a cabo un buen control del proceso, ya que es posible depositar sobre casi cualquier material (metal, madera, vidrio etc.) de formas y tamaños diversos, tales como tubos y varillas que no son muy manejables en otros procesos convencionales de depósito de películas delgadas.

Las desventajas del proceso sol-gel son pocas, una de las más importantes es que el material obtenido es de una densidad menor o equivalente al que se obtiene por algunas otras técnicas (Santos, 2005).

## 1.5. Propiedades de los Óxidos

### 1.5.1. Óxido de cinc

El óxido de cinc (ZnO) es un material semiconductor, tipo n, de la familia II-VI. La diferencia de electronegatividades entre el cinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea hexagonal tipo wurzita. En dicha estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar dichas repulsiones. Así, cada átomo de cinc se encuentra rodeado por un tetraedro de 4 átomos de oxígeno y viceversa. Esta característica se puede apreciar con claridad en la siguiente Figura 11.

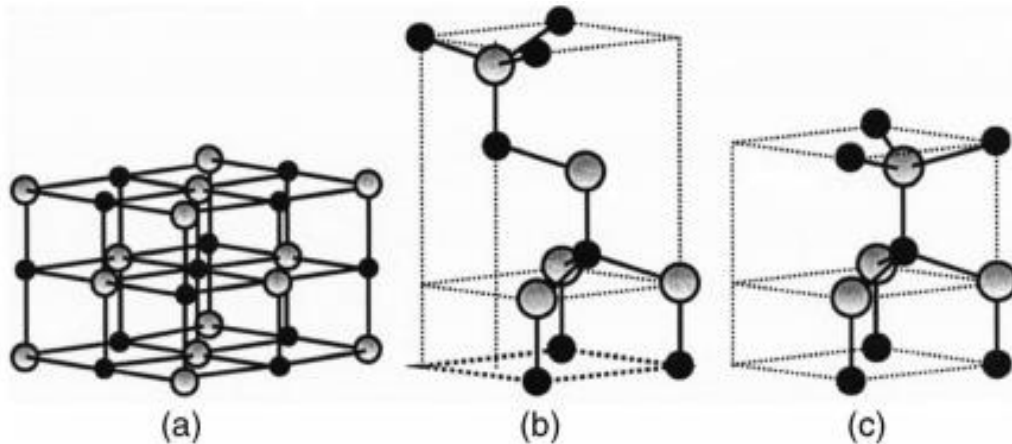


Figura 11. Estructuras cristalinas de ZnO: a) sal de roca cúbica, b) blenda de cinc cúbica y c) wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris y negro representan átomos de Zn y O, respectivamente (Ü. Özgür y col., 2005).

El ZnO tiene una banda de energía prohibida de 3.2 a 3.37 eV (Meaney A.J., 2010, 2006, Tena, 2004) y una alta energía de enlace excitónica de 60 meV. Debido a estas propiedades, el ZnO es un material promisorio como emisor de luz ultravioleta (UV) y como posible dispositivo utilizando efectos excitónicos, inclusive a temperatura ambiente. Es un semiconductor transparente atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente, tecnología que se espera pueda reemplazar a las existentes (Meaney A.J., 2010).

Tabla 1. Propiedades del ZnO (Tena, 2004).

PROPIEDADES	VALOR
Densidad	5.675 (g/cm <sup>3</sup> )
Peso molecular	81.369 (g/mol)
Conductividad térmica	60 (W/m -K)
Punto de fusión	1975( °C)
Resistividad	10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>5</sup> (Ωcm)
Banda prohibida de energía	3.2 (eV)
Celda unidad volumen	47.306 (Å <sup>3</sup> )
Entalpia de formación	6.5x10 <sup>5</sup> (Jmol <sup>-1</sup> )
Entropía de formación	100 (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )

### 1.5.2. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), es un semiconductor tipo n sensible a la luz que adsorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV (Vargas, 2011). Se encuentra presente en la naturaleza en sus formas más comunes; *rutilo* (tetragonal simple, a = b = 4.584 Å, c = 2.953 Å), *anatasa* (tetragonal centrada en el cuerpo, a = b = 3.782 Å, c = 9.502 Å) y la *brookita* (ortorrómbico, a = b 5.436 Å, c = 5.135 Å). Existen otras estructuras del TiO<sub>2</sub>, por ejemplo, la *comunita* que ha sido sintetizada a altas temperaturas y es uno de los materiales policristalinos que más dureza presentan. Sin embargo, solo el rutilo y la anatasa tienen aplicación tecnológica (Rodríguez L., 2012).

Las celdas primitivas convencionales del rutilo y la anatasa se muestran esquemáticamente en la Figura 12. En ambas estructuras existen seis átomos por

celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetría. La anatasa tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, por lo que su celda convencional se representa por dos celdas unitarias (12 átomos).

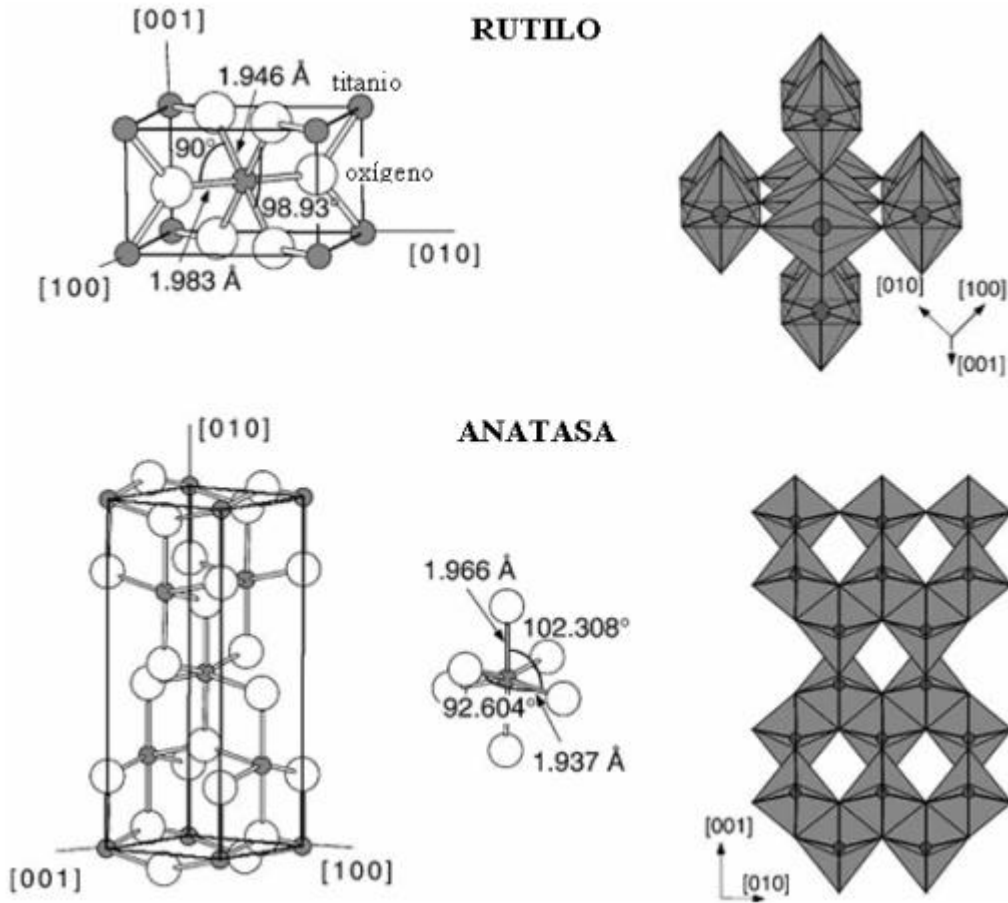


Figura 12. Estructura del rutilo y anatasa. La celda unitaria del rutilo tiene las dimensiones de  $a=b= 4.587 \text{ \AA}$ ,  $c= 9.502 \text{ \AA}$ . En ambas estructuras octaedros ligeramente distorsionados son el bloque constructor. La longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de titanio están indicados y el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras se representa en el lado derecho de la figura (González, 2009).



**Tabla 2.** Propiedades del TiO<sub>2</sub> (González, 2009).

<b>Radio Atómico (nm)</b>				
O	0.066	Covalente		
Ti	0.146	Metálico		
<b>Radio Iónico (nm)</b>				
O(-2)	0.14			
Ti (+4)	0.064			
<b>Constantes de red (nm)</b>				
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>c/a</b>
Rutilo	0.4584	-	0.2953	0.644
Anatasa	0.3733	-	0.937	2.51
<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>				
Rutilo	4240			
Anatasa	3830			
<b>Capacidad calorífica (C°<sub>p</sub>, 298.15 J/(mol°C)</b>				
Rutilo	55.06			
Anatasa	55.52			
<b>Brecha entre bandas (eV)</b>				
Rutilo	3.0	(indirecta)		
Anatasa	3.2	(indirecta)		
<b>Índice de refracción</b>				
	<b>n<sub>g</sub></b>	<b>n<sub>m</sub></b>	<b>n<sub>p</sub></b>	
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	2.9467	-	2.6506	
TiO <sub>2</sub> (anatasa)	2.5688	-	2.6584	

Las características semiconductoras del TiO<sub>2</sub> permiten que éste sea utilizado en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas. A pesar de que la separación entre la banda de valencia y de conducción, conocida como brecha entre bandas es grande (3.2 eV) para generar muchos transportadores de carga por excitación térmica, estos transportadores pueden ser generados fácilmente por la absorción de fotones con energía igual o mayor a 3.2 eV, que corresponde a la luz ultravioleta con longitud de onda de  $\lambda < 380$  nm (González, 2009).

## 2. HIPÓTESIS

Películas delgadas de óxido de cinc y dióxido de titanio empleadas como capa buffer en celdas solares orgánicas basadas en P3HT:MEH-TA servirán para incrementar su eficiencia de conversión.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Generales

- Sintetizar y caracterizar películas delgadas de óxidos metálicos (óxido de cinc y dióxido de titanio) mediante la técnica de sol-gel para utilizarse separadamente como capa buffer en celdas de Poli-3-hexiltiofeno: 2, Metoxi - 5-(2, etilhexiloxi) tereftaldehido (P3HT:MEH-TA).

#### 3.2. Específicos

- Obtener películas delgadas de óxido cinc y de dióxido de titanio por la técnica de sol-gel sobre sustratos conductores de ITO (óxido de indio dopado con estaño).
- Caracterizar las películas por las técnicas UV-Vis, AFM y DRX.
- Preparar heterouniones en volumen de P3HT:MEH-TA mediante mezcla física.
- Preparar dispositivos basados en ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:MEH-TA/C/Au; ITO/ZnO/P3HT:MEH-TA /C/Au
- Caracterizar eléctricamente los dispositivos mediante curvas J-V.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Reactivos

- Acetato de cinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Etilenglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )
- Glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )
- Isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ )
- Trietilamina ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ )
- Tetraisopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ )
- Ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ )
- Alcohol isopropílico ( $\text{H}_3\text{CHCOHCH}_3$ )
- Poli (3-hexiltiofeno)
- 2, Metoxi-5-(2,etilhexiloxi) tereftaldehido
- 1,2-Diclorobenceno
- Grafito coloidal
- Agua desionizada
- Jabón neutro

### 4.2. Material y Equipo

- Sustratos de vidrio Corning 25 x 75 mm.
- Sustratos de vidrio con recubrimiento de ITO (óxido de indio dopado con estaño) Delta Technologies LTD, 25 x 75 x 1.1 mm,  $R_s = 8-12 \Omega$ , espesor 500 nm.
- Sustratos de vidrio con recubrimiento de ITO (óxido de indio dopado con estaño) Tec 17, Pilkinton,  $R_s 25-30 \Omega/\square$  resistencia de cuadro, espesor de la capa: 500 nm.
- Plato caliente (Parrilla con control de temperatura y agitación magnética)
- Mufla Felisa Modelo: FE341, Tem: 1100°C, Potencia: 1500 W, Voltaje: 220 V A.C, Frecuencia: 60 Hz.
- Baño ultrasónico, Elmasonic S 10 H
- Refrigerante con juntas esmeriladas

- Matraz bola
- Pinzas tres dedos
- Agitadores magnéticos (10 mm x 3.5mm)
- Soporte universal
- Micropipeta volumen variable 1-10 mL,
- Micropipeta volumen variable 100 – 1000  $\mu$ L
- Espectrofotometría UV-Vis, 190-1100nm, transmisión y absorción UV-Vis Genesys 10S Thermo scientific.
- Caracterización morfológica por AFM, Nanosurf 2
- Difracción de rayos X, Miniflex de Rigaku, radiación de cobre, 2 teta, 15KV.
- Caracterización eléctrica de los dispositivos por curvas J-V, Simulador solar Oriel 68820 Universal Power Supply (400-1000W)
- Perfilómetro, KLA Tencor, D-100
- Efecto Hall, Ecopia, HMS-3000.

### 4.3. Diseño experimental

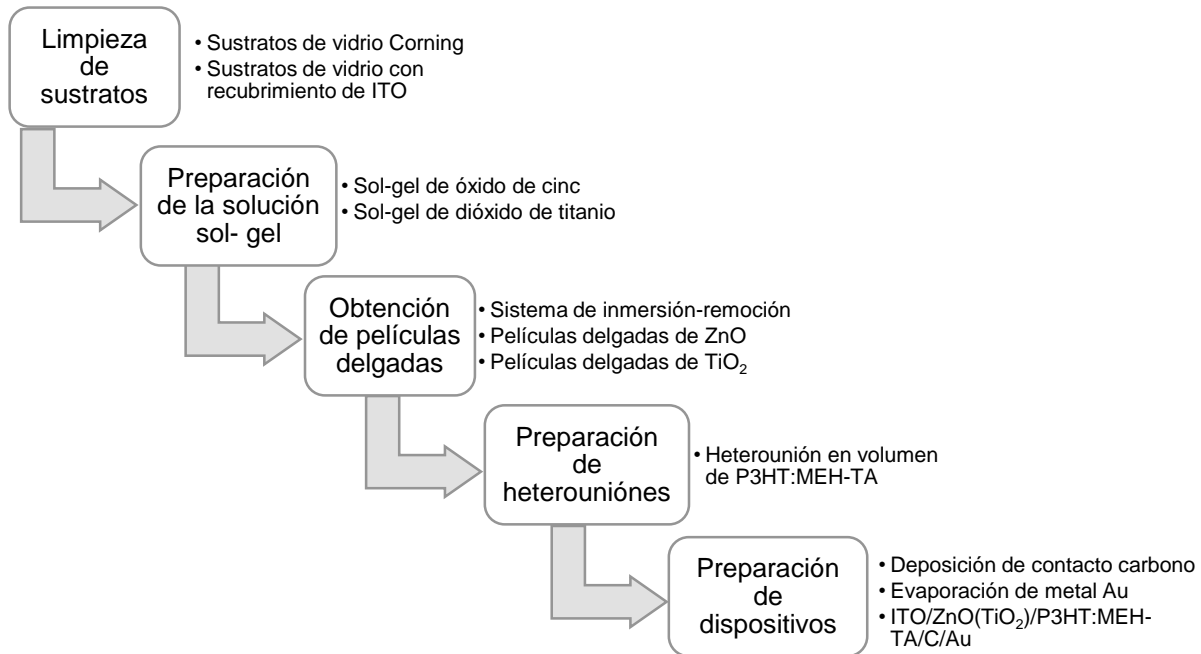


Figura 13. Diagrama del diseño experimental.

### 4.4. Limpieza de sustratos

#### 4.4.1. Limpieza de sustratos de vidrio Corning

Los sustratos sobre los cuales se depositaron las capas de ZnO y de TiO<sub>2</sub> fueron lavados con ayuda de una esponja, pinzas, guantes y jabón neutro al 2 %v/v.

Los sustratos que se utilizaron son portaobjetos de vidrio Corning de 25 x 75 mm.

Primero, se colocó una franela sobre la base de la tarja donde se depositaron los sustratos: se lavó un sustrato a la vez usando guantes, con la solución de jabón neutro, se frotaron fuertemente ambos lados del sustrato con esponja suave, una vez lavados con jabón se enjuagaron con agua destilada y se colocaron dentro de cajas Coplin, donde se dejaron cubiertas en mezcla crómica por 24 horas. Pasado este

tiempo se enjuagaron con agua destilada y se colocaron dentro de un vaso de precipitado de 600 mL de tal forma que exista el mínimo contacto entre los vidrios. Posteriormente, se adicionó una solución acuosa de ácido nítrico (agua:ácido nítrico, 3:1), para darle un ataque químico a los sustratos en baño ácido a una temperatura de 60°C por 3 horas, evitando que la solución llegara al punto de ebullición.

Después del ataque químico en medio ácido, los sustratos se enjuagaron con agua destilada varias veces y se colocaron dentro de un recipiente con agua destilada para su almacenamiento y uso.

#### 4.4.2. Limpieza de sustratos de vidrio con una capa conductora de ITO

Dos tipos de sustratos de ITO fueron utilizados para el depósito de las capas de ZnO y TiO<sub>2</sub>; Placa de 30 x 30 cm marca Pilkington y sustratos de 25 x 75 mm marca Delta Technologies.

Antes de cortar la placa de vidrio se verificó el lado conductor para cortar y marcar del lado contrario. Ésta se divide en rectángulos de 25 x 75 mm con ayuda de un cortador de vidrio y pinzas especiales para corte de vidrio, todo esto sobre una superficie plana y suave para evitar ralladuras. Al final, se retiraron los fragmentos de vidrio restantes.

El proceso de lavado de vidrio conductor marca Pilkington es similar al descrito arriba, pero sin el ataque en el baño de ácido, para evitar el desprendimiento de la capa de óxido metálico.

Para los sustratos marca Delta Technologies primero se lavaron con jabón neutro y se enjuagaron con agua destilada. Posteriormente, se coloraron en un vaso de precipitados con isopropanol y se pusieron en ultrasonido durante 10 min. Después se llevó a cabo el mismo proceso pero con acetona y finalmente con etanol. Por último se almacenaron en un recipiente sellado con etanol.

#### 4.5. Síntesis de ZnO por sol-gel

##### A) Preparación de la solución de sol-gel

Las especificaciones de los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los compuestos se presentan en la Tabla 3. Acetato de cinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), etilenglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ), trietilamina ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ).

Tabla 3. Reactivos para la síntesis del compuesto ZnO.

Reactivos	Cantidad
<b><math>\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b> J.T. Baker 98%, Grado reactivo	10 g
<b><math>\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}</math></b> Mallinckrodt Chemicals 99%	6.35 mL
<b><math>\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3</math></b> 99%, grado reactivo	0.50 mL
<b><math>\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3</math></b> J.T. Baker 99% Grado reactivo	20.26 mL
<b><math>(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}</math></b> Sigma-Aldrich 99.5% Grado reactivo	12.68 mL

El procedimiento para preparar el ZnO por el método de sol-gel se inició con la el acetato de cinc, la sal se colocó en una caja Petri bien distribuida y se puso a secar en la mufla a  $50^\circ\text{C}$  por una hora, pasado este tiempo se elevó la temperatura a  $100^\circ\text{C}$  y se dejó secar toda la noche. La sal se retiró de la mufla y se almacenó dentro de un desecador para evitar que se hidrate.

Se acondicionó el sistema para iniciar con la síntesis (Figura 14), el cual consistió de un refrigerante conectado verticalmente a un matraz bola de 250 mL y sujetado a un soporte universal con ayuda de pinzas de tres dedos. El refrigerante se conectó a una bomba de recirculación que se sumergió en una tina con agua y hielo. El matraz se introdujo dentro del baño de aceite a  $150^\circ\text{C}$  que se mantuvo en agitación



magnética constante. Un termómetro fue introducido al baño de aceite para registrar la temperatura.

Dentro del matraz bola se pesaron 10 g de acetato de cinc, previamente secado y fue disuelto en 6.35 mL de etilenglicol con agitación magnética; una vez disuelto por completo el acetato de cinc se retiraron del baño de aceite y se sumergió en un baño de agua para acelerar su enfriamiento, posteriormente ya que la temperatura del baño de agua esté a 40°C, se le adicionaron 0.50 mL de glicerol y se agitó manualmente, después se adicionó 10.13 mL de isopropanol y se agitó nuevamente. Por otro lado, en un vaso de precipitados se colocaron 10.13 mL de isopropanol con 12.68 mL de trietilamina y esta mezcla se adicionó al matraz hasta el final y nuevamente se agitó.

La solución se dejó reposar a temperatura ambiente por una hora y después se vertió a un frasco con tapa para almacenarlo a una temperatura de 5°C en un refrigerador para su uso posterior.



Figura 14. Sistema para síntesis de ZnO.

B) Obtención de películas de ZnO utilizando el sistema de inmersión-remoción. Para la preparación de las películas, la solución sol-gel refrigerada se dejó templar por una hora y posteriormente se vertió en un recipiente para la deposición de las películas (Figura 15a).

En el sistema de inmersión-remoción (Figura 15b), se colocan los sustratos (vidrio Corning o ITO) previamente lavados, los cuales fueron sumergidos en la solución sol-gel y removidos a una velocidad de 2 cm/min para obtener la película delgada de ZnO.

Al término del proceso, a las películas se le da un tratamiento térmico a 100°C por una hora y de inmediato otro tratamiento entre 450-500°C por el mismo lapso de tiempo dejando enfriar dentro del horno.

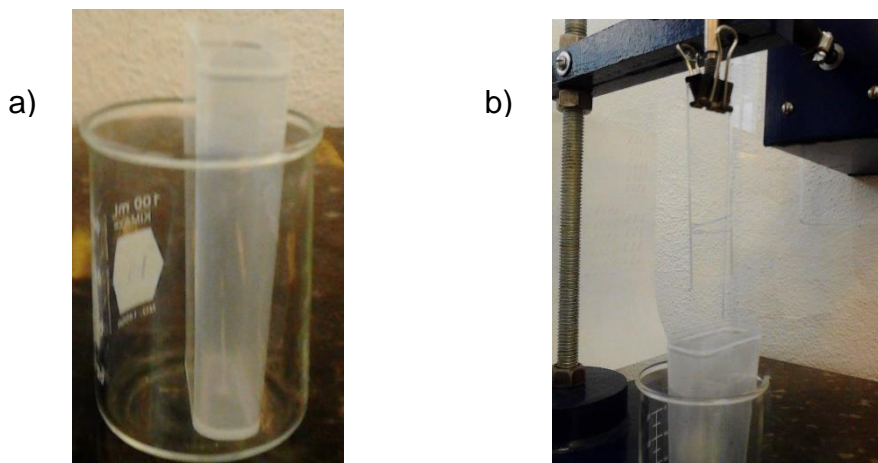


Figura 15. (a) Recipiente con la solución de sol-gel, (b) sistema para proceso de inmersión del sustrato.

#### 4.6. Síntesis de TiO<sub>2</sub> por sol-gel

##### A) Preparación de la solución de sol-gel

Los reactivos que se utilizaron para la preparación de la solución sol-gel de TiO<sub>2</sub> se presentan en la Tabla 4. Tetraisopropóxido de titanio (Ti(OiPr)<sub>4</sub>), ácido clorhídrico (HCl), y alcohol isopropílico (H<sub>3</sub>CHCOHCH<sub>3</sub>).

Tabla 4. Reactivos para las síntesis del compuesto  $\text{TiO}_2$

Reactivos	$\text{H}_3\text{CHCOHCH}_3$ J.TBaker 99.9%	$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ Sigma-Aldrich 97%	$\text{HCl}$ J. Tbaker 70%	Agua desionizada
Volumen	30 mL	4 mL	120 $\mu\text{L}$	730 $\mu\text{L}$

En un frasco se adicionaron 15 mL de etanol a usar (todo en relación a los mililitros de isopropoxido de titanio). Por otro lado, en un vaso de precipitados se mezclaron 730  $\mu\text{L}$  de agua, 120  $\mu\text{L}$  de ácido clorhídrico y 15 mL de etanol.

El frasco con etanol, el vaso con la mezcla anterior y el isopropoxido de titanio se colocaron dentro de una cámara de guantes (Figura 16), se le dejó pasar un flujo de gas nitrógeno por quince minutos, para asegurar que haya desplazado por completo todo el aire contenido dentro de la caja.

Posteriormente, 4 mL de isopropoxido de titanio se adicionaron al frasco con etanol y se mezcló manualmente. Poco a poco se adicionó el contenido del vaso de precipitados en el frasco manteniéndolo bajo una agitación lenta. Por último, se cierra bien el frasco y la solución se puede usar de inmediato.

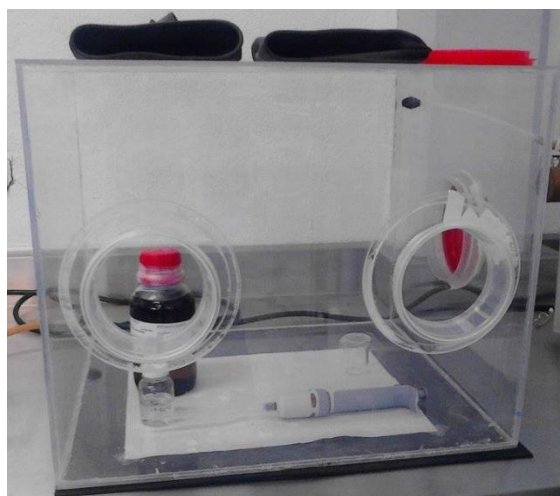


Figura 16. Cámara de guantes donde se lleva a cabo la preparación de la solución sol-gel de  $\text{TiO}_2$ .

B) Obtención de películas de  $\text{TiO}_2$  utilizando el sistema de inmersión-remoción  
La solución de  $\text{TiO}_2$  se vertió en un recipiente adecuado para la deposición de las películas, usando un aparato/sistema de inmersión-remoción, se colocaron los sustratos (vidrio Corning o sustratos de ITO) (Figura 17), los cuales fueron sumergidos en la solución sol-gel y removidos en cinco ocasiones a una velocidad de 6 cm/min para obtener la película de  $\text{TiO}_2$  con cinco capas. Entre cada capa se dio un tratamiento por 2 minutos a  $200^\circ\text{C}$  y se dejaron enfriar dentro de un vaso de precipitado con ayuda de un ventilador.

Al término de la adición de las cinco capas se les dio un tratamiento térmico por una hora a  $100^\circ\text{C}$  y de inmediato otro entre  $500\text{-}550^\circ\text{C}$  por el mismo lapso de tiempo, dejándolas enfriar dentro del horno.



Figura 17. Sustrato para ser sumergido en la solución sol-gel.

#### 4.7. Preparación de heterouniones en volumen de P3HT:MEH-TA

Los reactivos que se utilizaron para la preparación de las heterouniones se presentan en la Tabla 5. 2, Metoxi-5-(2,etilhexiloxi) tereftaldehido: Poli-3-hexiltiofeno, 1,2-Diclorobenceno.

Tabla 5. Reactivos para la preparación de las heterouniones en volumen de P3HT: MEH-TA.

<b>1,2-Diclorobenceno</b> J.TBaker 99.9%	<b>Poli-3- hexiltiofeno</b> Sigma-Aldrich 99.995%	<b>2,Metoxi-5- (2,etilhexiloxi) tereftaldehido</b> Sigma-Aldrich 99.9%	<b>Relación en volumen P3HT:MEH-TA</b>
1.0 mL	3.0 mg	0	1:0
1.0 mL	3.0 mg	0.375 mg	1:0.125
1.0 mL	3.0 mg	0.75 mg	1:0.25
1.0 mL	3.0 mg	1.05 mg	1:0.35
1.0 mL	3.0 mg	1.50 mg	1:0.5

Para la preparación de P3HT:MEH-TA a diferente relación en masa como lo muestra la Tabla 6. Una masa de 3 mg de poli (3-hexiltiofeno) se disolvió con 1 mL de diclorobenceno dentro de un vial ambar, previamente lavado y seco. La mezcla fue colocada en baño ultrasónico por una hora, se pesaron los mg de 2,Metoxi-5-(2,etilhexiloxi) tereftaldehido de acuerdo con la Tabla 6 para adicionarlos al vial. Nuevamente se puso la mezcla a baño ultrasónico por una hora.

En un plato caliente con agitación a una temperatura de 60°C, se colocaron el vial con la solución y se dejó por 24 horas, pasado el tiempo se retiró del plato y se almacenó la solución.

Posteriormente 0.25 mL de la mezcla P3HT:MEH-TA fue depositado sobre sustratos de ZnO/ITO o TiO<sub>2</sub>/ITO y se dejaron en el plato caliente a 60 °C mínimo 40 minutos. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 130 °C durante 30 min.

#### 4.7.1. Colocación de los contactos de grafito

Antes de depositar los contactos de grafito las heterouniones (mezcla P3HT:MEH-TA) se cubren por completo con una mascarilla de aluminio de 3 x 2 mm aproximadamente.

El grafito fue disuelto en isopropanol (1:10) y fue vertido en el contenedor del aerógrafo; se ajustó el flujo del aire para dispersar el grafito sobre las muestras previamente preparadas.

#### 4.7.2. Evaporación de metal de Au

Se colocó la heterounión ya con contactos de grafito en el porta sustratos a una distancia de 20 cm del crisol (chalupa) de tungsteno dentro del equipo de evaporación térmica en alto vacío (marca Oerlikon Balzers modelo 250). Se establecieron los siguiente parámetros: voltaje inicial ( $V_i$ ) = 1.662 V y voltaje final ( $V_f$ ) = 1.414 V y 150 mg de oro en crisol de tungsteno. El sistema fue completamente cerrado y se realizó vacío. Una vez que el equipo alcanzó un vacío de  $1.2 \times 10^{-5}$  Torr, se encendió la fuente de evaporación aplicando 114.8 Amperes de corriente a una razón de 0.3 nm/s durante 15 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se apaga la fuente, dejando que bajen las revoluciones de la bomba turbomolecular por un lapso de tiempo de 30 minutos, se ventea el equipo (quitarle el vacío pausadamente) y se retiran las muestras. La mascarilla fue retirada de las muestras para obtener los contactos metálicos de 3 x 2 mm oro sobre el grafito. Por último se les dio un tratamiento térmico por 10 minutos a 110°C. Obteniendo un espesor final de oro igual a 34.2 nm.

#### 4.7.3. Preparación de los dispositivos ITO/ZnO ( $\text{TiO}_2$ )/P3HT:MEH-TA/Carbono/Au

La estructura de los dispositivos a desarrollar se presenta en la Figura 18. La estructura está conformada por un vidrio Corning recubierto de una capa de ITO, seguida de una capa de ZnO/ $\text{TiO}_2$  una capa de compuesto híbrido y una capa de oro. El sustrato de ITO soportado sobre vidrio se utilizará como ánodo para la colección de electrones; la película delgada de ZnO/ $\text{TiO}_2$  como capa bloqueadora de

huecos y como espaciador óptico, para mejorar la resistencia en serie y en paralelo (Yun-Yue Lin, 2009), la película del compuesto híbrido como capa activa (unión n-p) y la capa de oro como colector los huecos. Las películas de ZnO/TiO<sub>2</sub> se depositaron utilizando el sistema inmersión-remoción de sol-gel, el compuesto híbrido se depositó por goteo, el contacto de grafito con ayuda de un soplador y el metal oro por evaporación física en vacío.



Figura 18. Dispositivo fotovoltaico a desarrollar.

#### 4.8. Caracterización de películas de ZnO y TiO<sub>2</sub>

Se determinaron las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas presentes en las películas delgadas de ZnO y TiO<sub>2</sub> antes de obtener la heterounion.

##### 4.8.1. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X es una de las técnicas más usadas para estudiar estructuras cristalinas, debido a su confiabilidad. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

Las películas delgadas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de cinc (ZnO) se caracterizaron por difracción de rayos X, las películas fueron depositadas por la técnica de sol-gel sobre sustratos de vidrio Corning y se midieron en un difractómetro

*Rigaku, MiniFlex*, a una longitud de onda de 1.54 Å. Las mediciones se hicieron en un ángulo de  $2\theta$  de 10 a 70°, con una velocidad de barrido de 2°/min y un muestreo cada 0.02 segundos.

#### 4.8.2. Espectroscopia Uv-Vis

Se realizó un barrido en el espectrofotómetro Uv-Vis, *Genesys 10s UV-Vis Thermoscientific* en un intervalo de 190 a 1100 nm sobre la película obtenida, tomando como blanco el sustrato sin película con el mismo tratamiento de limpieza.

#### 4.8.3. Perfilometría

La medición del espesor de la capa de óxido de cinc, se inició preparando la muestra, para ello se necesita cera, ácido clorhídrico y disolventes; xileno, acetona y etanol.

Con ayuda de unas pinzas se sujeta de un extremo el sustrato con película y se sumerge dentro de la cera, previamente puesta a calentar, (esto para crear un escalón), dejando así una capa gruesa de cera que cubra la película de óxido de Cinc, una vez que la cera se encuentre seca, se sumerge el sustrato en ácido clorhídrico para eliminar el resto de la película que no se encuentra cubierta de cera, se enjuaga con agua destilada para eliminar los restos de ácido.

Una vez que el sustrato se encuentre limpio de ácido, se pone a calentar en vasos el xileno, la acetona y el etanol, sin dejarlos que lleguen a ebullición. Se sumerge el sustrato en el xileno para retirar la cera, ya que la cera este disuelta en el xileno el sustrato se pasa al vaso con acetona y se deja unos segundos dentro, esto para retirar el xileno restante, por último se sumerge en el etanol eliminando por completo los residuos de los otros disolventes, se seca el sustrato que ahora es un escalón.

Con un Perfilometro (KLA Tencor D-100), se coloca el sustrato en la base del perfilometro, se ajusta y nivela el sustrato con ayuda de un dial.

En el software se realizan las especificaciones (Tabla 6) y la manipulación de la punta.



Tabla 6. Parámetros utilizados en el Perfilometro.

Velocidad (mm/seg)	Longitud (mm)	Perfil	Rango ( $\mu\text{m}$ )	Fuerza (mg)
0.07	3	Step Up / Down	100	1.0

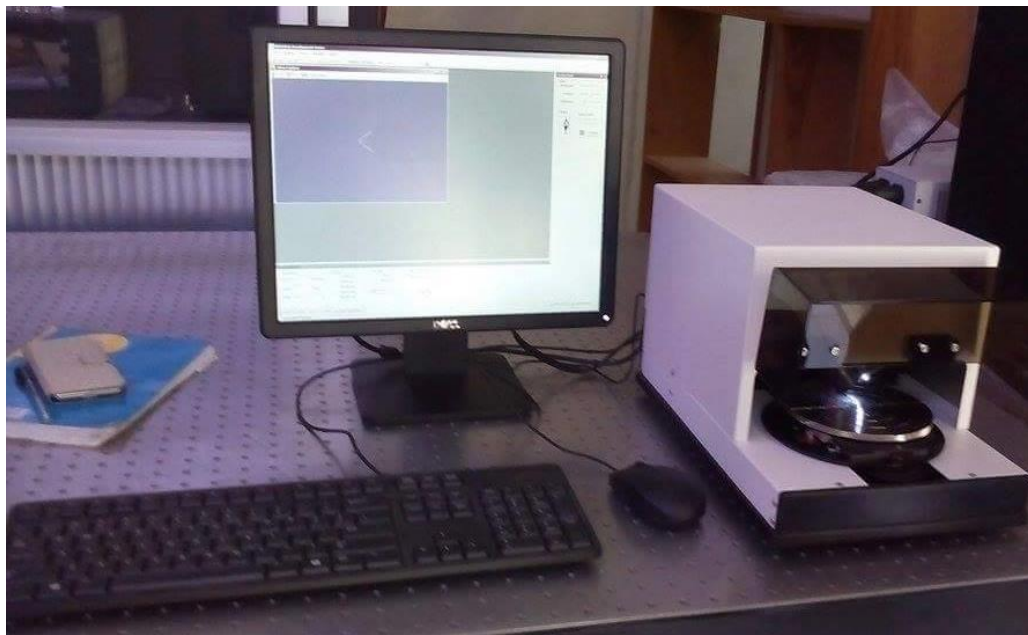


Figura 19. Perfilometro KLA Tencor D-100.

#### 4.8.4. Efecto Hall

La película delgada sobre un sustrato de vidrio se corta a las dimensiones de 1 x 1 cm, siempre manipulando el sustrato con guantes y pinzas. A este sustrato se le coloca un pequeño trozo de alambre de indio en cada una de las esquinas y se presionan para que quede adherido a la película, el sustrato con los contactos de indio se introduce dentro del horno y se ajusta la temperatura a 110°C y se le da un tratamiento por un lapso de 30 minutos, pasado el tiempo se apaga el horno y se deja enfriar dentro del mismo.

Ya con los contactos puestos se coloca la película en el soporte del equipo para realizar la medición del Efecto Hall con la ayuda del software.

#### 4.8.5. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica se basa en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, nos proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantilever se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantilever se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva. Se cortaron muestras de  $1\text{cm}^2$  de los dispositivos construidos y se les midió la topografía en un equipo Nanosurf Easyscan 2 AFM, en el modo Tapping, también llamado contacto intermitente, que mide la topografía de las muestra tocando intermitentemente su superficie. El área de medición fue de  $5 \times 5$  micras y de  $10 \times 10$  micras.

#### 4.8.6. Caracterización eléctrica de los dispositivos

Las curvas densidad-voltaje (J-V) de los dispositivos fabricados, se midieron en oscuridad y bajo iluminación con un Simulador Solar Oriel 68820 Universal Power Supply (400-1000 W), a una potencia de 75 W, distancia de 10 cm y con barridos de -1 a +1 V.

Un simulador solar es una fuente de luz que se aproxima a la iluminación de la luz solar natural. Los simuladores solares con diversas salidas espectrales se utilizan para poner a prueba una variedad de muestras incluyendo, celdas solares, pantallas solares (SPF, sun protecting factor), materiales fotosensibles y muestras *in vitro*, en condiciones controladas. El Sol es una fuente relativamente constante, aunque el nivel de radiación terrestre y el espectro cambian con los ciclos diarios y anuales y con unas condiciones atmosféricas imprevisibles. Este tipo de simulador consta de un arco de xenón con filtros de haz que mantiene la radiación constante (Newport.com).

Tabla 7. Caracterización de las muestras.

<b>Muestras</b>	<b>Caracterización</b>
Vidrio/ZnO	Conductividad, Transmisión (%), Espesor, DRX, AFM
ITO/TiO <sub>2</sub> ; ITO/ZnO	Transmisión óptica, etc
ITO/TiO <sub>2</sub> / P3HT:MEH-TA	Topografía y rugosidad por AFM,
ITO/TiO <sub>2</sub> / P3HT:MEH-TA /C/Au	Curvas J-V, bajo condiciones AM1.5
ITO/ZnO/ P3HT:MEH-TA	Topografía y rugosidad por AFM,
ITO/TiO <sub>2</sub> / P3HT:MEH-TA /C/Au	Curvas J-V, bajo condiciones AM1.5

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Películas de ZnO

#### 5.1.1. Difracción de Rayos X

Las películas de óxido de cinc (ZnO) se analizaron por difracción de rayos X (DRX), para determinar las estructuras cristalinas presentes. El patrón de difracción de la película se presenta en la Figura 20. En esta figura se pueden observar los picos de difracción en  $2\theta$  a  $31.82^\circ$ ,  $34.24^\circ$ ,  $36.26^\circ$ ,  $47.42^\circ$ ,  $56.32^\circ$  y  $63.04^\circ$  correspondientes al ZnO con estructura tipo zincita con sistema cristalino hexagonal (PDF #00-036145). De acuerdo al PDF, los parámetros de red de la celda son:  $a = 3.2494 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2066 \text{ \AA}$ .

La estructura cristalina del ZnO es definida por el plano (002) que se encuentra localizado en  $34.26^\circ$  y un segundo plano (101) localizado en  $36.2^\circ$  (Jouane Y., 2015).

Los picos más pronunciados (de mayor intensidad) encontrados en  $2\theta$  a  $36.72^\circ$ ,  $42.98^\circ$  y  $63.28^\circ$  corresponden al sustrato de aluminio utilizado para soportar la muestra en la caracterización.

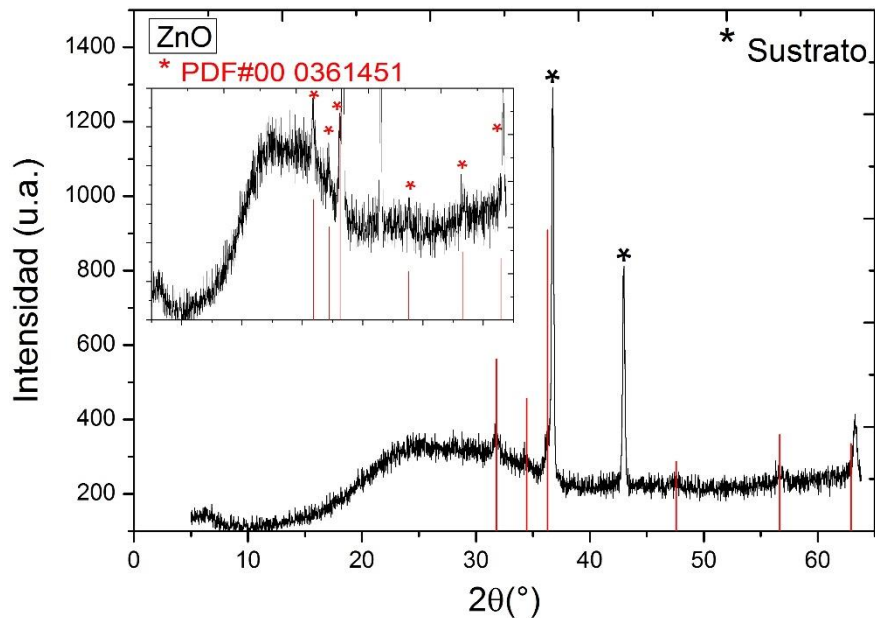


Figura 20. Difractograma de la película de ZnO.

### 5.1.2. Transmisión óptica

En la Figura 21 se muestra el espectro de transmisión de las películas de ZnO en un intervalo de 200 a 1000 nm. En esta figura se puede observar que la película de ZnO tiene un porcentaje de transmisión de aproximadamente 100 % en el rango visible. En el intervalo de 350 a 450 nm se observa un decremento en el porcentaje de transmisión llegando hasta 16%. En estudios previos se ve que el ZnO tiene un porcentaje de transmisión cercano al del ITO que se encuentra en 85%, pero al dopar al ZnO con aluminio hay un incremento en el porcentaje de transmisión dentro del intervalo de 350 a 450 nm, el cual es atribuido a un efecto antireflectante de nanopartículas de ZnO (Na Wu., 2015).

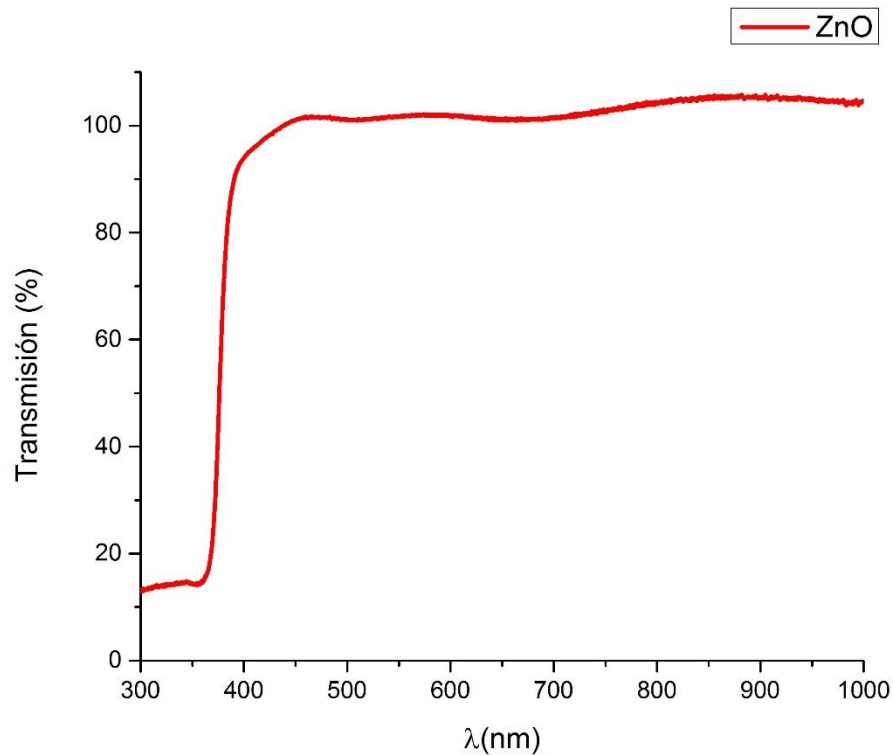


Figura 21. Espectro de transmisión óptica del ZnO.

### 5.1.3. Perfilometria: Espesor de la película

En la tabla 8 observamos seis mediciones realizadas por el Perfilometro bajo las condiciones mencionadas en la seccion 6.3.5. Las mediciones se realizaron en distintas áreas de la película ya que al pasar la punta del perfilometro se desprendía un poco de material. Los datos recopilados muestran que la película de ZnO tiene un espesor promedio de  $214 \text{ nm} \pm 7.3 \text{ nm}$  aproximadamente. Estos datos se utilizaron posteriormente para determinar el valor de energía gap y el efecto Hall.

Tabla 8. Resultados de la medición de espesor de la película de ZnO.

No. Medición	Espesor (nm)	Media y desviación estándar ( $\sigma$ )
1	209.6	Promedio = 213.8167 nm
2	203.2	
3	223.9	
4	219.7	$\sigma = 6.6986 \text{ nm}$
5	212.3	
6	214.2	

### 5.1.4. Calculo del ancho de banda ( $E_g$ )

A partir de los datos de transmisión de la Figura 22 se calcula el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de los semiconductores, siguiendo el modelo de bandas parabólicas de Tauc (Pankove J.I., 1975), el cuál consiste en la siguiente ecuación para calcular el coeficiente de absorción.

$$\alpha = [2.303 * \log(A)]/d \quad (12)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $T$  la transmisión y  $d$  es el espesor. Para calcular el  $E_g$  se realiza una gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia, con esta gráfica se extrapola la parte lineal de la curva

hasta la intersección con el eje de las abscisas, ese valor corresponde al  $E_g$ . (Santos, 2013).

La energía de transición directa para el ZnO que se obtuvo en este trabajo es,  $E_g = 3.25$  eV (Figura 22). El valor obtenido es similar al band gap de 3.3 eV del ZnO puro en fase wurtzita de acuerdo con la literatura (Jagadish, 2006 y Dosmailov, 2015).

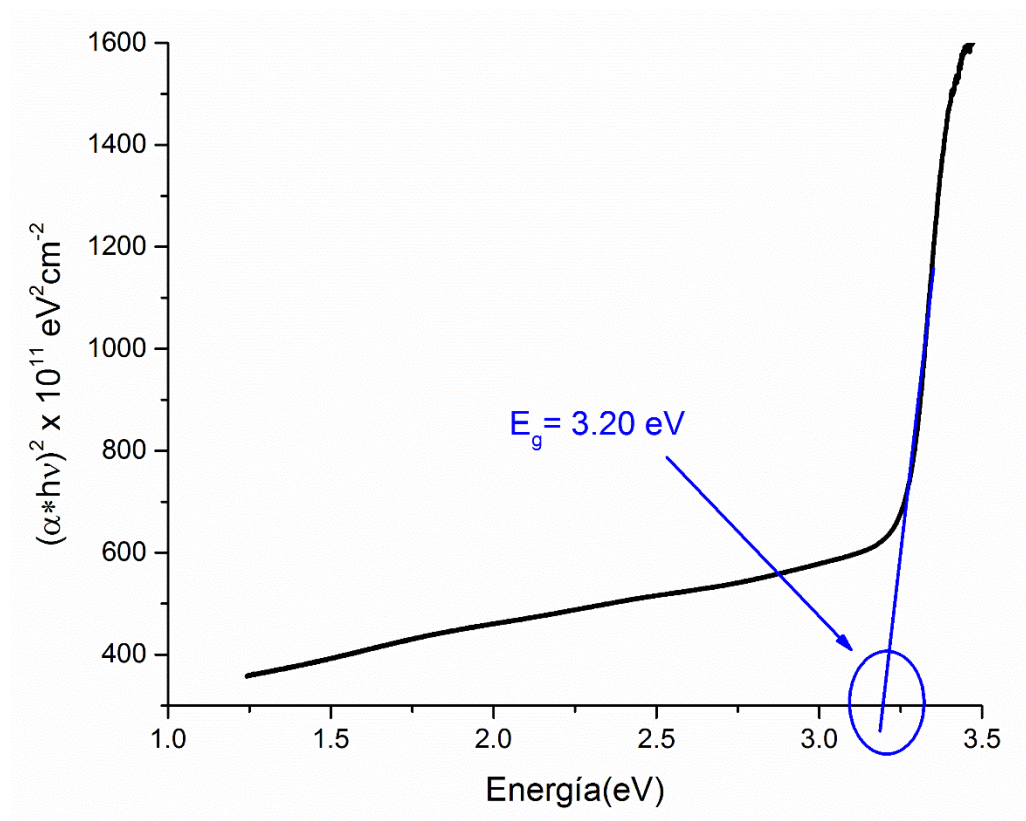


Figura 22. Ancho de banda prohibida calculada mediante el modelo de Tauc para ZnO.

### 5.1.5. Medición del Efecto Hall

Se le realizaron mediciones del Efecto Hall a las películas de ZnO obteniendo varios parámetros, de los más importantes tenemos la concentración de portadores, la movilidad y la resistividad, los datos están reportados en las Tablas 9,10 y 11, respectivamente.

El promedio de la concentración de portadores es de  $3.44 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \pm 6.521 \times 10^{11}$  de portadores.

Tabla 9. Concentración de portadores de la película de ZnO.

No. Medición	Concentración de portadores ( $n$ , $\text{cm}^{-3}$ )	Media y desviación estándar ( $\sigma$ )
1	$2.732 \times 10^{12}$	Promedio= $3.44 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
2	$4.292 \times 10^{12}$	
3	$3.230 \times 10^{12}$	$\sigma = 6.521 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
4	$3.507 \times 10^{12}$	

La movilidad de portadores en la película de ZnO se encontró un promedio de  $21.7818 \pm 9.47 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Tabla 10. Movilidad de portadores en la película de ZnO.

No. Medición	Movilidad ( $\mu$ , $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Media y desviación estándar ( $\sigma$ )
1	25.73	Promedio= $21.7818 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
2	23.50	
3	36.01	$\sigma = 9.4705 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
4	15.68	

La Tabla 11 nos muestra los resultados de resistividad de estas películas, con un promedio de  $3.09 \times 10^5 \pm 4.217 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ , lo que muestra que el ZnO es muy resistivo.



Tabla 11. Resistividad de la película de ZnO.

No. Medición	Resistividad ( $\rho$ , $\Omega$ -cm)	Media y desviación estándar ( $\sigma$ )
1	$2.998 \times 10^4$	Promedio= $3.09 \times 10^5$
2	$9.278 \times 10^5$	
3	$5.366 \times 10^4$	$\sigma = 4.217 \times 10^5$
4	$2.228 \times 10^5$	

Se ha encontrado que el ZnO dopado con Al tiene alta carga de concentración de portadores y movilidad Hall a temperatura ambiente. Concentración de  $n \leq 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  y movilidad de  $\mu \leq 65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Dosmailov M., 2015).

Al comparar nuestros resultados con los de Dosmailov, la concentración de portadores es 9 órdenes menor y la movilidad es 3 veces menor respecto a los reportados, lo que sugiere que el ZnO debería ser dopado con Al para mejorar significativamente en estos parámetros.

#### 5.1.6. Curvas J-V de los dispositivos de ZnO

La heterounión P3HT:MEH-TA se evaluó como mediador de transporte de carga en la capa activa de los dispositivos ITO/ZnO/P3HT:MEH-TA/Carbono/Au con diferentes relaciones en masa de P3HT:MEH-TA (1:0, 1:0.125, 1:0.25 1:0.35, 1:0.5).

En la Figura 23 se presentan las curvas potencial (V, Volts) vs. densidad de corriente (J,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) de los dispositivos bajo oscuridad e iluminación.

Los resultados muestran que los dispositivos presentan un comportamiento óhmico en oscuridad. Al incidir luz existe un ligero desplazamiento de la curva hacia el cuarto cuadrante, indicativo de la presencia de efecto fotovoltaico.

Al realizar los dispositivos se tuvo la complicación en el control del espesor de la heterounión ya que al usar la técnica de goteo la mezcla se aglomeraba en algunas

zonas del dispositivo y no se podía controlar la evaporación del disolvente, esta pudiese ser una razón de la baja respuesta de los dispositivos desarrollados.

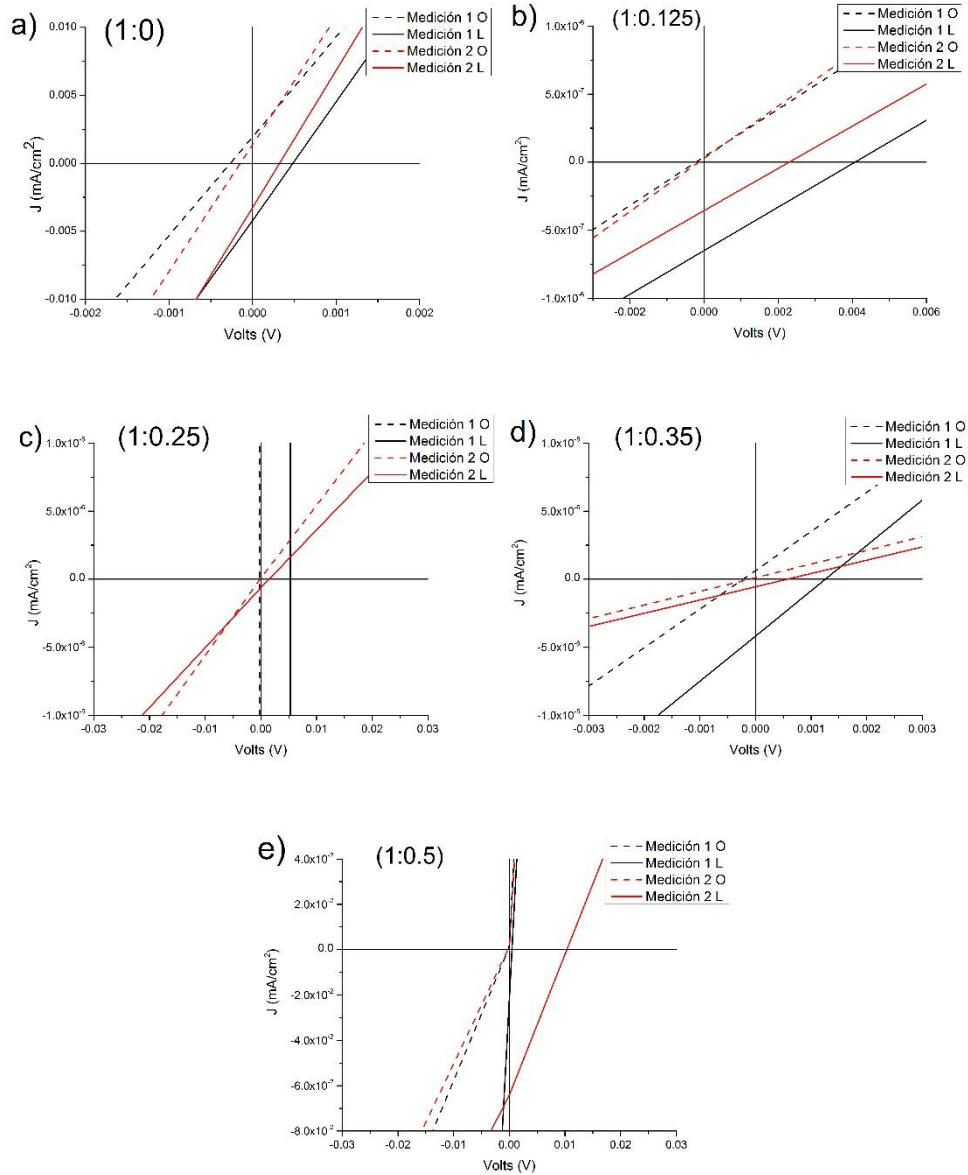


Figura 23. Curvas J-V de los dispositivos ITO/ZnO/P3HT:MEH-TA/C/Au en luz y oscuridad a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0, b) 1:0.125, c) 1:0.25, d) 1:0.35 y e) 1:0.5.

### 5.1.7. Eficiencia cuántica y fotocorriente de los dispositivos de ZnO

La eficiencia cuántica y fotocorriente (Figura 24) de los dispositivos no fue alta y sólo en algunos dispositivos se encontró respuesta. El pico máximo de eficiencia cuántica y fotocorriente se observa entre 350 y 410 nm. El dispositivo con mayor eficiencia y fotorrespuesta encontrada fue aquel que contenía una relación de 1:0.35 de la capa activa P3HT:MEH-TA (Figura 25b).

De acuerdo a Rui Lin (Rui Lin, 2014), el ZnO sirve como una capa selectiva de electrones y bloqueadora de huecos mejorando la eficiencia de colección del cátodo.

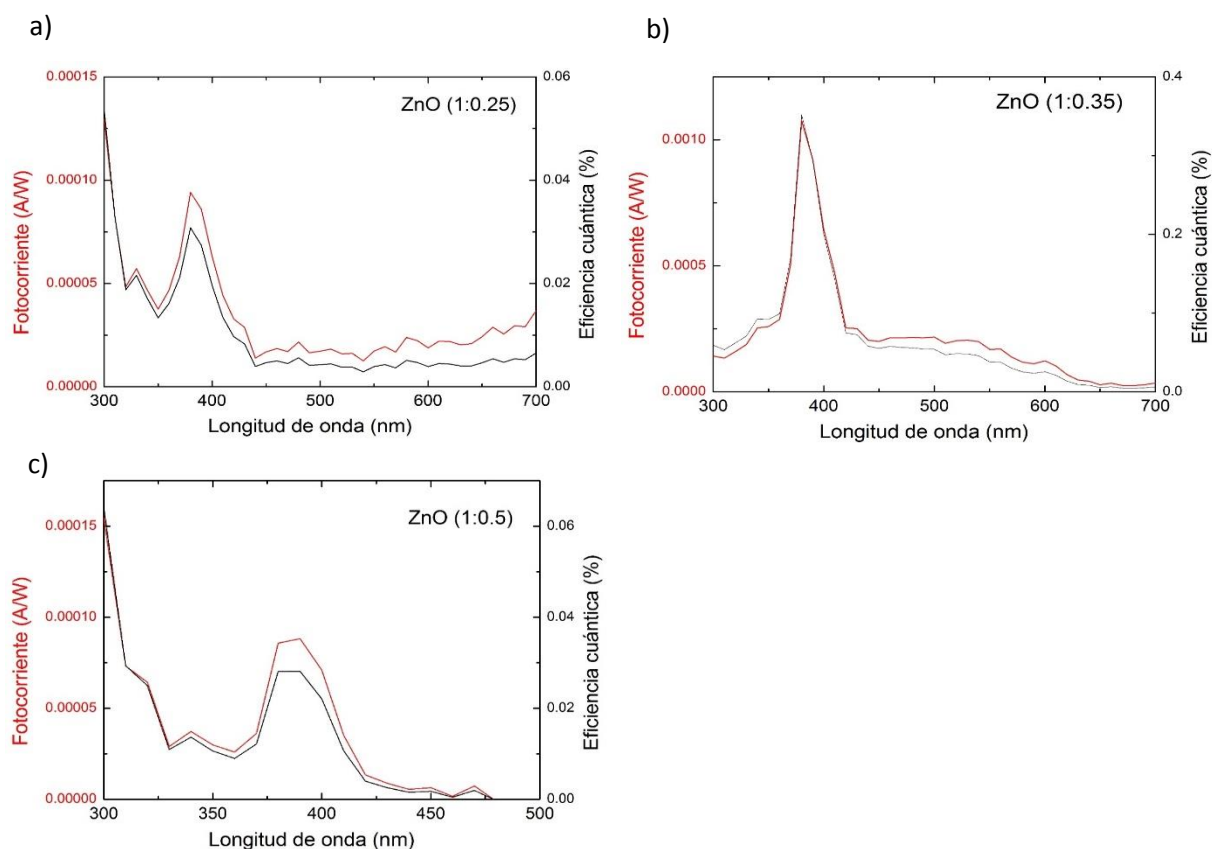


Figura 24. Eficiencia cuántica de los dispositivos ITO/ZnO/P3HT:MEH-TA/C/Au a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0.125, b) 1:0.35 y c) 1:0.5.

#### 5.1.8. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de la película de ZnO y sus dispositivos ITO/ZnO/ P3HT:MEH-TA /C/Au

Con la microscopia de fuerza atómica se estudió la morfología superficial de la película delgada de ZnO y los dispositivos construidos variando la relación de la heterounión P3HT:MEH-TA (1:0, 1:0.125, 1:0.25 1:0.35, 1:0.5). El estudio se realizó utilizando un equipo Nanosurf 2. En el análisis topográfico por AFM de los dispositivos construidos con la heterounión P3HT:MEH-TA (Figura 25) se observan diferencias en sus superficies, es decir, se modificó el acomodo de las moléculas de la mezcla de polímeros y con eso la morfología de la capa final de la heterounión en volumen del dispositivo fotovoltaico.

Al igual que con la fotorespuesta la aglomeración de la mezcla sobre la capa buffer pudiera afectar en la topografía de los dispositivos, ya que sí existe un cambio en la rugosidad de los dispositivos al compararlos con la superficie del ZnO sin heterounión.

A partir de estas figuras se calcularon los valores promedio de la rugosidad utilizando una herramienta para la visualización y análisis de datos provenientes del software *gwyddion*. Los datos de rugosidad se muestran en la Tabla 12. Los resultados se observa que la rugosidad de los dispositivos varia de 8.81 a 55 nm con la variación de la concentración de los polímeros, la cuál es mayor respecto a la rugosidad de película delgada de referencia de ZnO.

El dispositivo que presentó menor rugosidad fue la relación 1:0.35 de P3HT:MEH-TA. Al relacionar los valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y eficiencia cuántica se observa que este mismo dispositivo es el que presenta la mayor eficiencia del 0.35 %. La relación (1:0) no muestra ninguna respuesta de eficiencia cuántica.

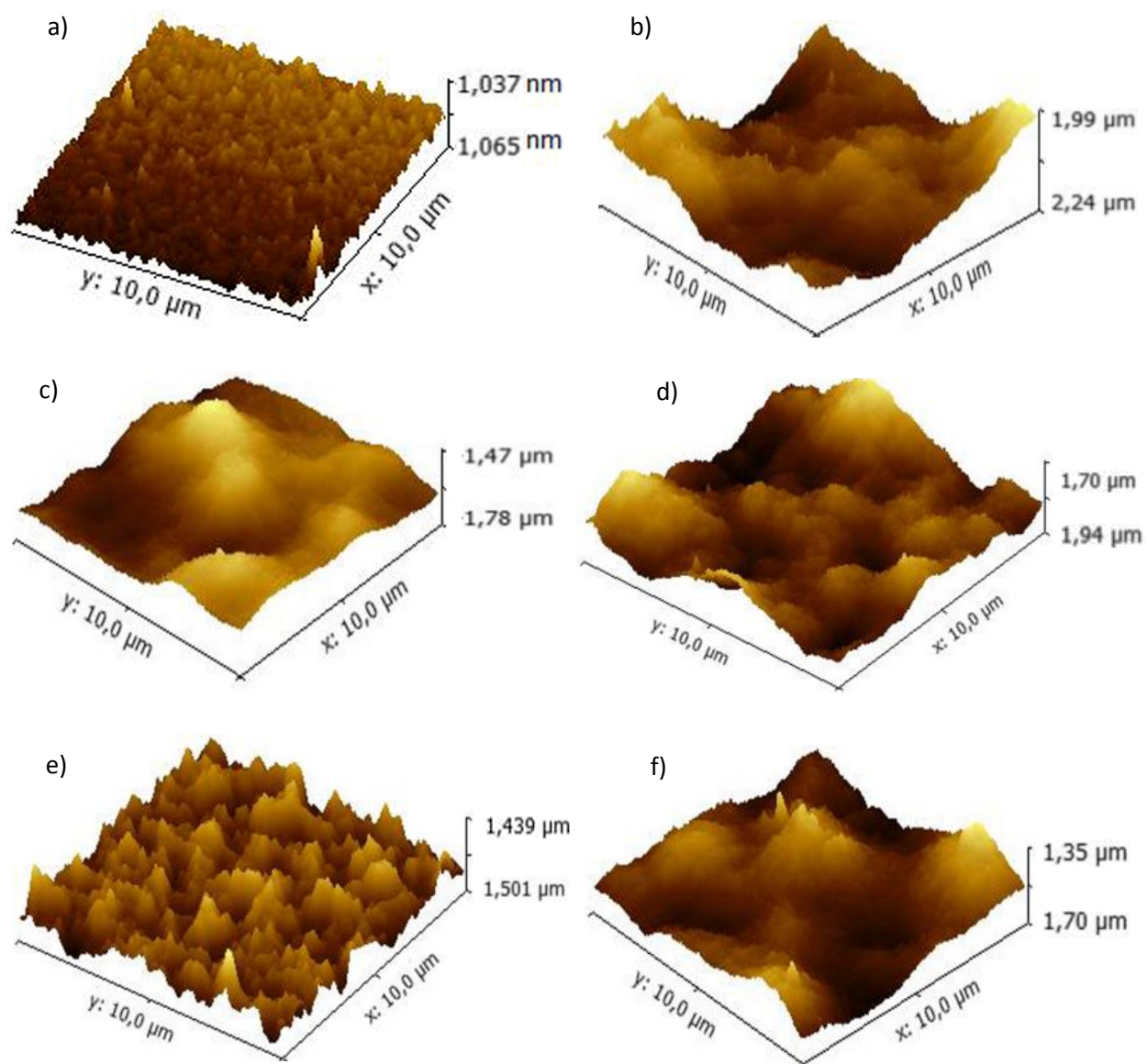


Figura 25. Imagen topográfica de AFM en 3 dimensiones del a) ZnO y de los dispositivos ITO/ZnO/P3HT:MEH-TA/C/Au con diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA: b)1:0, c) 1:0.125, d) 1:0.25, e) 1:0.35, f)1:0.5.

Tabla 12. Rugosidad (película y dispositivos de ZnO),  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y eficiencia cuántica.

Muestras	Rugosidad ( $R_{ms}$ )	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Eficiencia cuántica %
Película de ZnO (Referencia)	<b>1.235 nm</b>	-----	-----	-----
ZnO (1:0)	37.4 nm	$4.82 \times 10^{-1}$	$4.22 \times 10^{-3}$	-----
ZnO (1:0.125)	51.1 nm	4.052	$6.55 \times 10^{-7}$	0.0042
ZnO (1:0.25)	28.7 nm	1.477	$6.51 \times 10^{-7}$	0.030
ZnO (1:0.35)	<b>8.81 nm</b>	1.261	<b><math>4.19 \times 10^{-6}</math></b>	<b>0.351</b>
ZnO (1:0.5)	55.2 nm	10.3	$6.392 \times 10^{-2}$	0.028

## 5.2. Películas de TiO<sub>2</sub>

### 5.2.1. Difracción de Rayos X

Las películas de dióxido de titanio se analizaron por difracción de rayos X para determinar las estructuras cristalinas presentes. El patrón de difracción de la película de TiO<sub>2</sub> se presenta en la Figura 26. En esta figura se puede observar picos de difracción muy intensos en  $2\theta$  a 25.4°, 31.8°, 36.72°, 37.9°, 42.98°, 48° y 63.32°. Los picos encontrados en 25.4° (101), 37.9° (004) y 48° (200) corresponden al PDF #211272An de TiO<sub>2</sub> con estructura tipo anatasa, sistema cristalino tetragonal y con parámetros de celda:  $a = 3.776 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.486 \text{ \AA}$  (Gonzales, 2009). El pico a  $2\theta \approx 31.8^\circ$ , podría estar relacionado con la presencia de la fase Brookita del TiO<sub>2</sub>. En estudios previos se mostró que otra técnica como la síntesis en sol-gel bajo acción de ultrasonido presenta una disminución significativa de esta fase Brookita (Rodríguez L., 2012). Los picos de mayor intensidad encontrados en  $2\theta$  a 36.72°, 42.98° y 63.32° corresponden al sustrato de aluminio utilizado para soportar la muestra en la caracterización.

De acuerdo a la carta PDF #211272An, el TiO<sub>2</sub> debería presentar otros picos menos intensos en 36.94°, 37.8°, 38.57°, 53.89°, 55.06°, 62.11° y 62.68°, los cuales no se aprecian en el difratograma posiblemente por la interferencia del sustrato de aluminio.

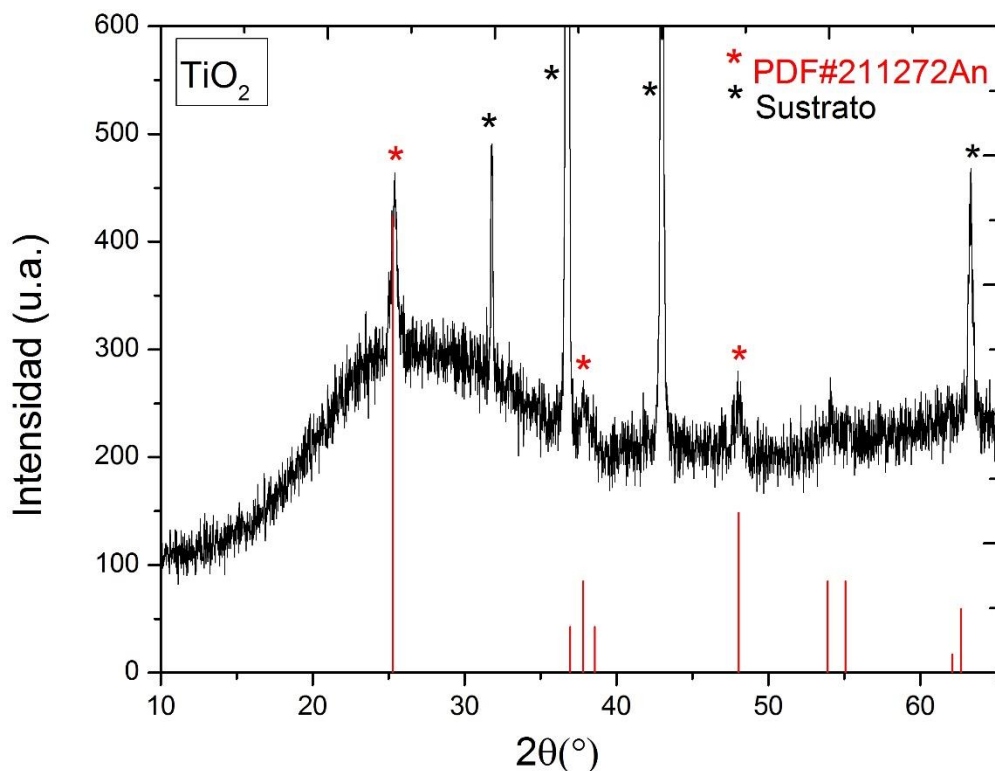


Figura 26. Difractograma de la película delgada de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.2.2. Transmisión óptica

En la Figura 27 observamos el cambio de transmisión óptica respecto a la longitud de onda del  $\text{TiO}_2$  de 300 a 1000 nm, donde encontramos tres aristas abruptas máximas (círculos en negro) y dos mínimos (círculos rojos) en espectro de transmisión, 385, 490 y 900 nm como máximos y 400, 600 como mínimos.

Las películas mostraron un porcentaje de transmisión  $> 80\%$ . La película de dióxido de titanio cuenta con cinco recubrimientos es por eso la presencia de interferencias en el espectro. De acuerdo a estudios reportados, la transmisión óptica decrece de 450 a 350 nm (80% a 60%), cuando se incrementa el espesor de la capa (de 5 a 20 nm), incluso con la presencia de impurezas también se aprecia este fenómeno (Kwon S.H., 2010). En nuestro caso, la película presenta una transmitancia óptica adecuada para aplicación en celdas solares.

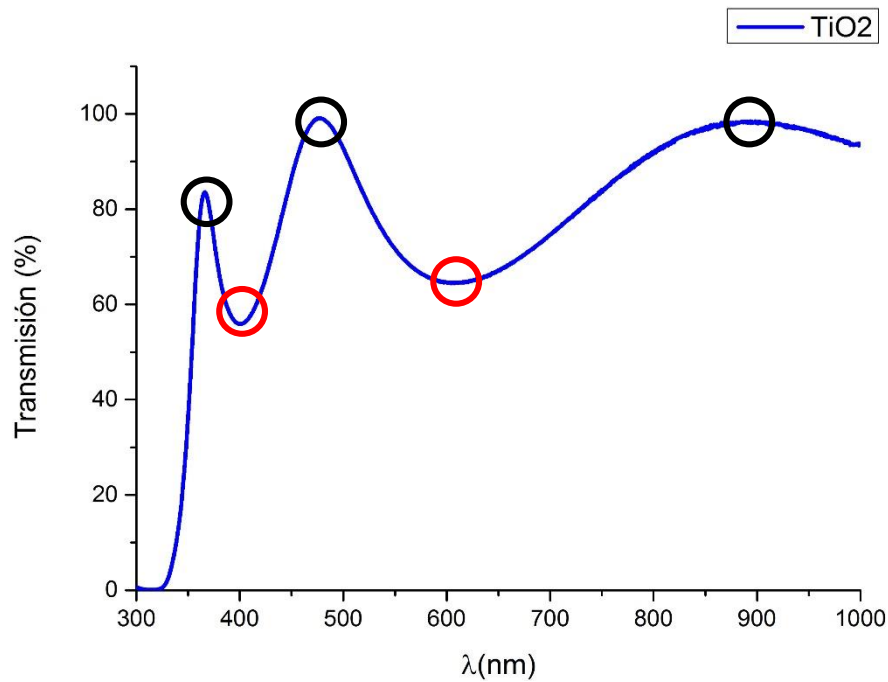


Figura 27. Espectro de transmisión óptica del TiO<sub>2</sub>.

### 5.2.3. Cálculo de él ancho de banda ( $E_g$ )

Usando el método de Tauc y graficando  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  se obtuvo el valor de ancho de banda de transición directa para el TiO<sub>2</sub> de  $E_g = 3.55$  eV (Figura 28). Comparándolo con la literatura que nos marca (3.2 a 3.6 eV), encontramos que se encuentra dentro del intervalo de ancho de banda para este material (Carotta M.C., 2007, Mayén S., 2015).

El espesor para el TiO<sub>2</sub> fue de 254 nm, la referencia del espesor de la película de TiO<sub>2</sub> fue tomada de un trabajo previo realizado con el mismo material y bajo los mismos parámetros utilizados en este trabajo (Mayén S., 2015). Para este caso no se pudo realizar la medición de espesor con la ayuda del perfilómetro puesto que el TiO<sub>2</sub> no se puede desprender del vidrio sobre el que es depositado al atacarlo con algún ácido o base y no se puede realizar un escalón.



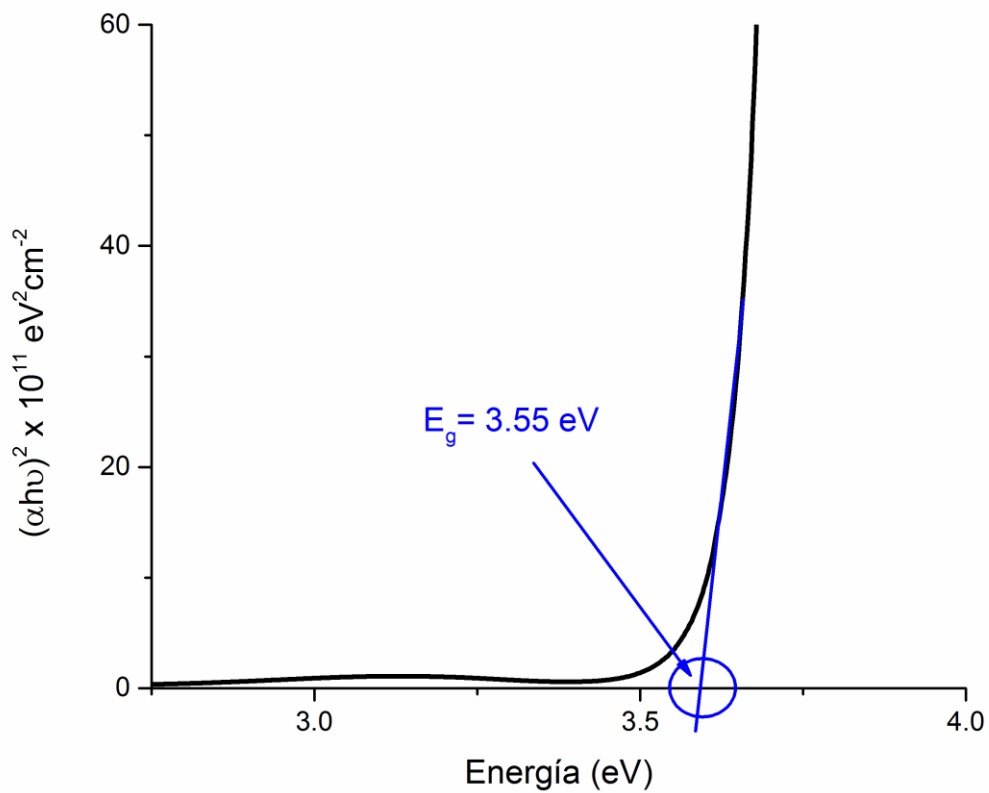


Figura 28. Ancho de banda prohibida calculada mediante el modelo de Tauc para  $\text{TiO}_2$ .

#### 5.2.4. Medición del Efecto Hall

Se realizaron 4 mediciones del efecto Hall a las películas de  $\text{TiO}_2$  obteniendo la concentración de portadores, la movilidad y la resistividad eléctrica, los datos están reportados en las Tablas 13,14 y 15 respectivamente.

De las mediciones, la concentración de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ ) nos muestra un promedio de  $3.73 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \pm 2.081 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Tabla 13. Concentración de portadores de la película de TiO<sub>2</sub>.

No. Medición	Concentración de portadores (cm <sup>-3</sup> )	Media y desviación estándar (σ)
1	4.822x10 <sup>12</sup>	Promedio= 3.73x10 <sup>12</sup>
2	6.104x10 <sup>12</sup>	
3	1.771x10 <sup>12</sup>	σ= 2.081x10 <sup>12</sup>
4	2.206x10 <sup>12</sup>	

La movilidad de la película de TiO<sub>2</sub> nos muestras un promedio de 8.6185 ± 5.5939 (cm<sup>2</sup>/Vs).

Tabla 14. Movilidad de la película de TiO<sub>2</sub>.

No. Medición	Movilidad (cm <sup>2</sup> /Vs)	Media y desviación estándar (σ)
1	4.012	Promedio= 8.6185
2	7.905	
3	4.597	σ= 5.5939
4	17.96	

Los resultados de resistividad fueron un promedio de 2.66 x10<sup>5</sup> ± 3.395x10<sup>5</sup> Ωcm.

Tabla 15. Resistividad de la película de TiO<sub>2</sub>.

No. Medición	Resistividad (Ωcm)	Media y desviación estándar (σ)
1	1.148x10 <sup>4</sup>	Promedio= 2.66x10 <sup>5</sup>
2	1.294x10 <sup>5</sup>	
3	7.666x10 <sup>5</sup>	σ= 3.395x10 <sup>5</sup>
4	1.575x10 <sup>5</sup>	

### 5.2.5. Curvas J-V de los dispositivos de TiO<sub>2</sub>

La heterounión se evaluó como mediador de transporte de carga en la capa activa de los dispositivos. En las siguientes figuras se presentan curvas potencial (V, Volts) vs densidad de corriente (J, mA/cm<sup>2</sup>) de los dispositivos ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:MEH-TA/C/Au bajo iluminación y oscuridad.

En la Figura 29 se compara el dispositivo de referencia (Figura 29a), el cual no posee una mezcla de polímeros en su capa activa, con los dispositivos construidos con la heterounión en volumen de P3HT:MEH-TA a diferentes relaciones en masa.

El control de grosor de la heterounión, al igual que con los dispositivos de ZnO, no fue regulado, pero las gráficas J vs. V muestran un mejor efecto fotovoltaico. Los datos de V<sub>oc</sub> y J<sub>sc</sub> se presentan en la Tabla 16 y serán discutidos más adelante.

### 5.2.6. Eficiencia cuántica y fotocorriente de los dispositivos de TiO<sub>2</sub>

La eficiencia cuántica de los dispositivos ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:MEH-TA/C/Au fue mayor que en los dispositivos realizados con una película de ZnO y solo en algunos dispositivos se encontró respuesta en el intervalo de longitud de onda de 300 a 600 nm (Figura 30). Los dispositivos con mejor curva de eficiencia cuántica se encontraron entre las relaciones P3HT:MEH-TA de 1:0.125, 1:0.35 y 1:0.5, mientras que el dispositivo con la relación 1:0.25 no mostró ninguna respuesta. De la misma forma que los dispositivos con ZnO, la mayor eficiencia (1.12 %) fue encontrada a una relación de 1:0.35 (Figura 30b).

En trabajos reportados se observó que la mejora en el incremento de la eficiencia y de la reducción de la resistencia en serie se debe al aumento en el área de contacto en la interfase TiO<sub>2</sub>-P3HT (Baek W.H., 2009).

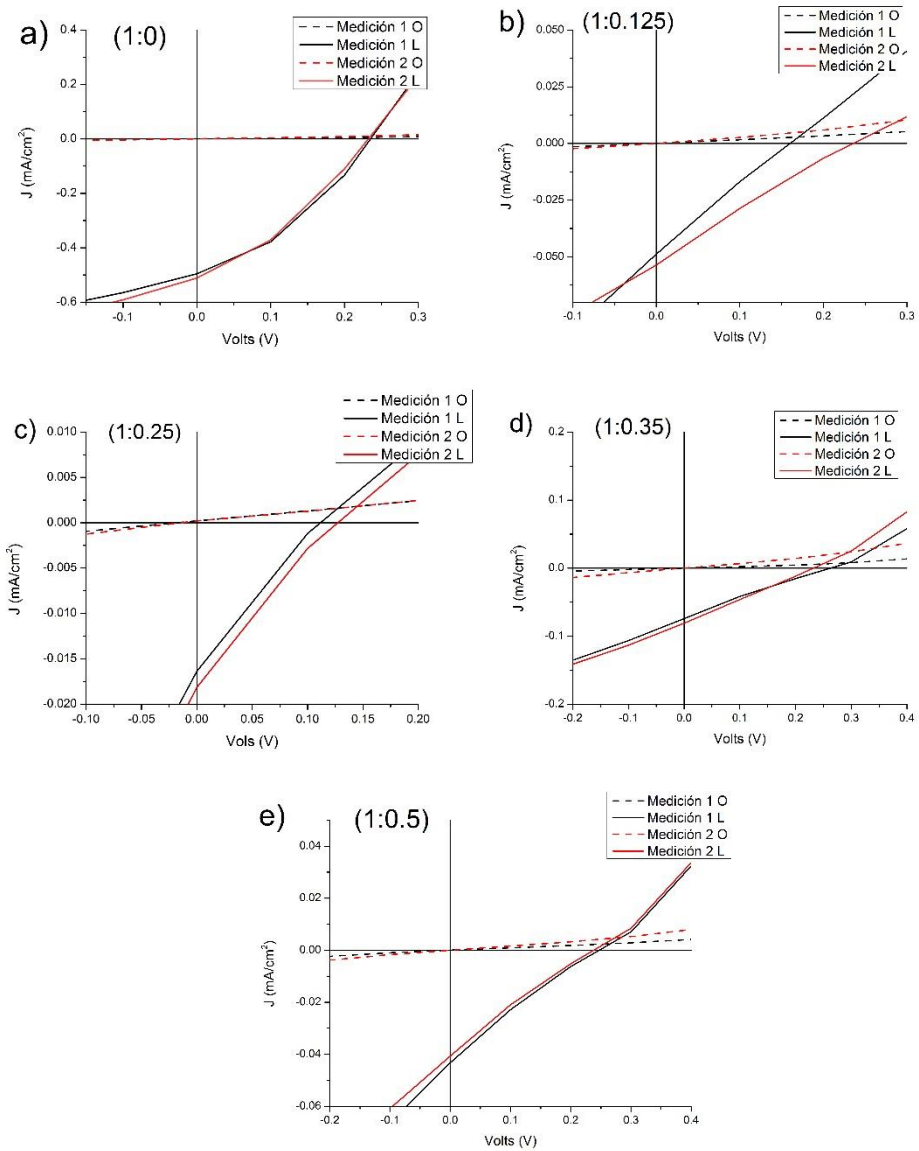


Figura 29. Curvas J-V de los dispositivos ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:MEH-TA/C/Au en luz y oscuridad a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0, b) 1:0.125, c) 1:0.25, d) 1:0.35 y e) 1:0.5.

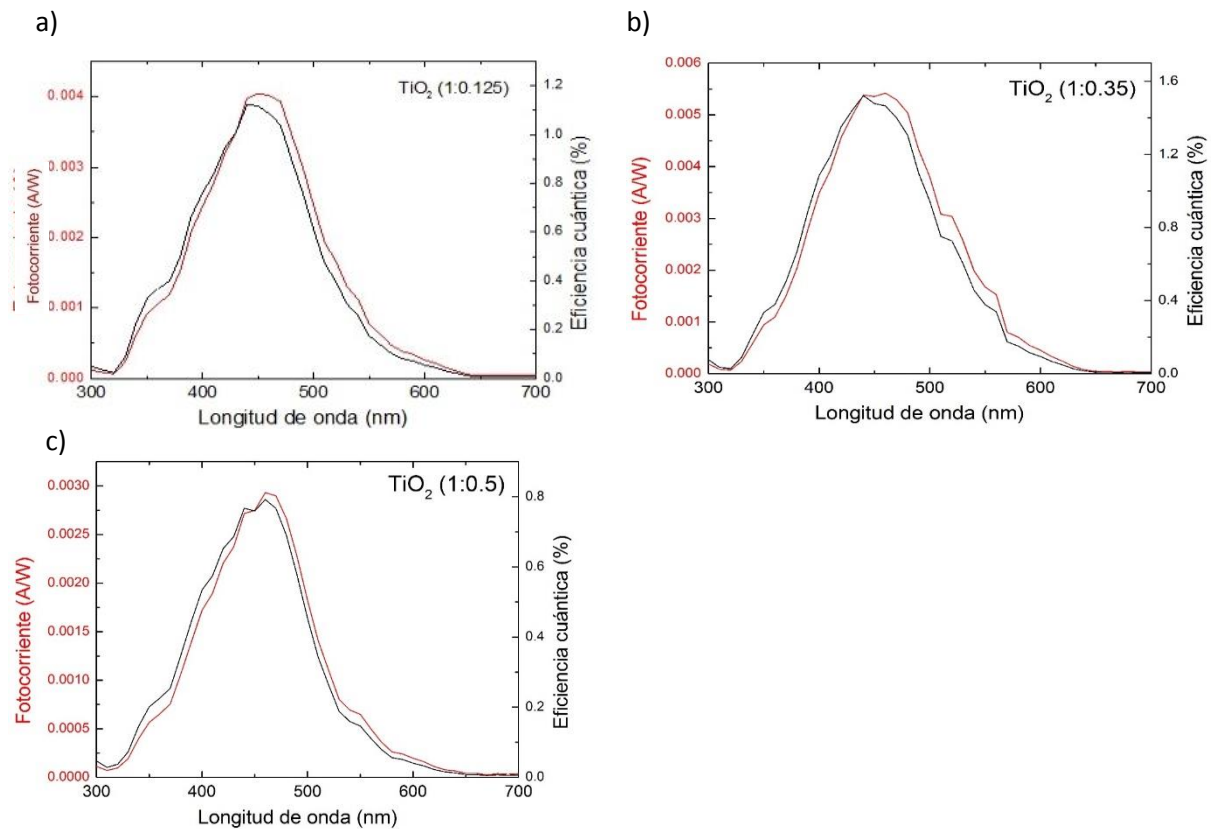


Figura 30. Eficiencia cuántica de los dispositivos ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:MEH-TA/C/Au en luz y oscuridad a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0.125, b) 1:0.35 y c) 1:0.5.

### 5.2.7. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de la película de TiO<sub>2</sub> y sus dispositivos

En el análisis topográfico por AFM de los dispositivos construidos con la heterounión P3HT: MEH-TA se observan diferencias en sus superficies, es decir, se modificó el acomodamiento de las moléculas de la mezcla de polímeros y con eso la morfología de la capa final de la heterounión en volumen del dispositivo fotovoltaico.

En la Figura 31 se compara la imagen AFM de la película delgada de TiO<sub>2</sub>, con la morfología de la superficie de los dispositivos desarrollados con las diferentes

relaciones de polímeros P3HT:MEH-TA. Se observa los cambios de topografía al variar la concentración de polímeros.

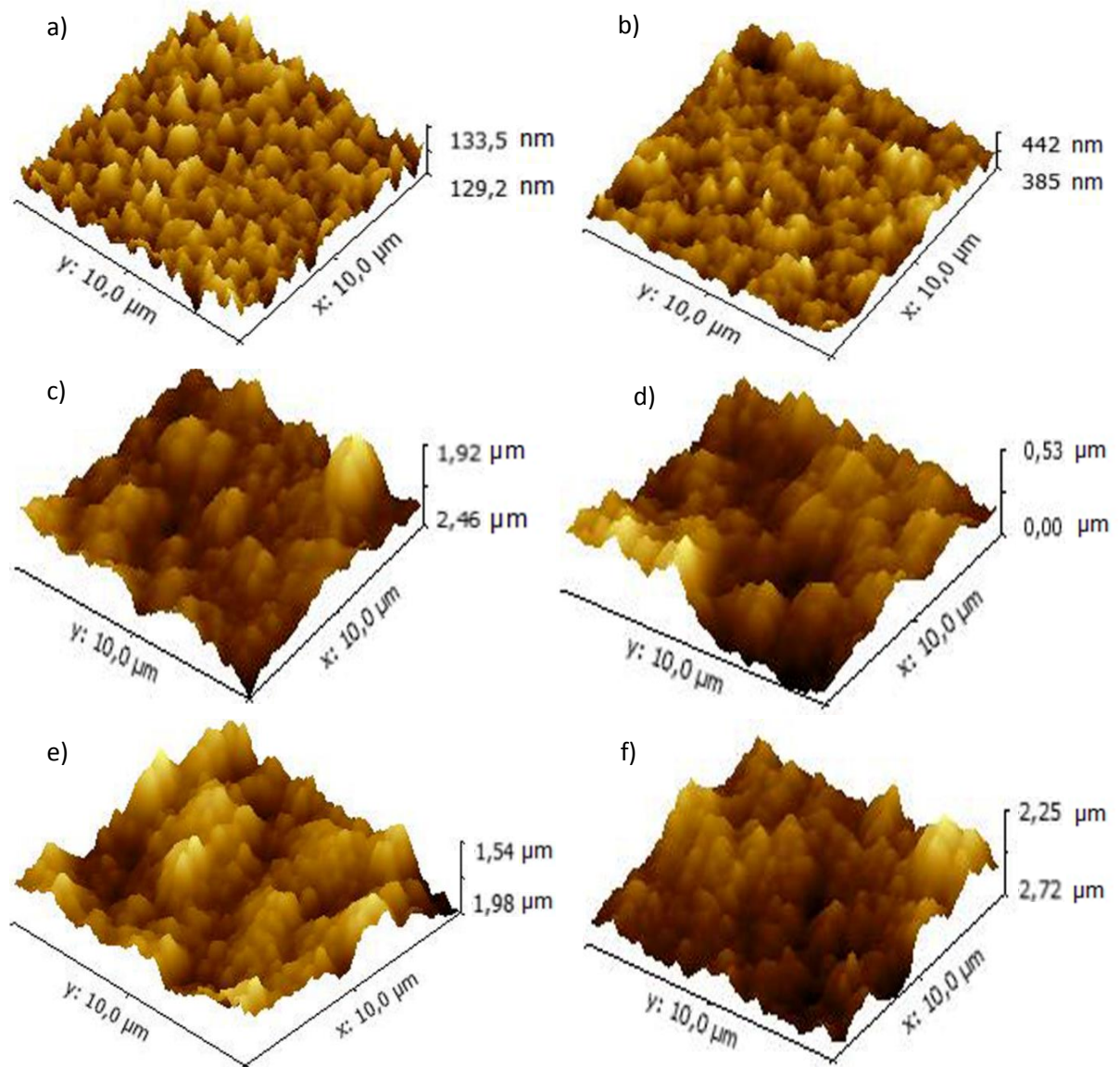


Figura 31. Imagen topográfica de AFM en 3 dimensiones de los dispositivos ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:MEH-TA/C/Au en luz y oscuridad a diferentes relaciones de P3HT:MEH-TA. a) 1:0, b) 1:0.125, c) 1:0.25, d) 1:0.35 y e) 1:0.5.

En la Tabla 16 se muestran los resultados de rugosidad obtenidas de las imágenes de AFM, tanto para la película de TiO<sub>2</sub> (referencia) así como los dispositivos construidos con la heterounión en volumen de P3HT:MEH-TA. Se observó que la rugosidad se incrementa significativamente con la adición y variación de la concentración de los polímeros comparada con la rugosidad que muestra la película de TiO<sub>2</sub>.

Tabla 16. Rugosidad (película y dispositivos de TiO<sub>2</sub>), Voc y Jsc eficiencia cuántica.

Muestras	Rugosidad (Rms)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Eficiencia cuántica
Película de TiO <sub>2</sub>	<b>1.235 nm</b>	-----	-----	-----
TiO <sub>2</sub> (1:0)	7.63 nm	235.30	51x10 <sup>-2</sup>	-----
TiO <sub>2</sub> (1:0.125)	62.8 nm	235.78	53x10 <sup>-3</sup>	1.12
TiO <sub>2</sub> (1:0.25)	84.2 nm	127.28	18x10 <sup>-3</sup>	-----
TiO <sub>2</sub> (1:0.35)	68.9 nm	<b>263.37</b>	<b>80x10<sup>-3</sup></b>	<b>1.52</b>
TiO <sub>2</sub> (1:0.5)	58.2 nm	248.55	43x10 <sup>-3</sup>	0.8

### 5.3. Polímeros

#### 5.3.1. Difracción de Rayos X de película de P3HT:MEH-TA

Se midieron los patrones de difracción por rayos X de la mezcla P3HT:MEH-TA realizada por goteo sobre un sustrato de vidrio Corning, para analizar las cadenas poliméricas. En la Figura 32 se muestra el difractograma de la película de P3HT:MEH-TA. En esta figura se puede observar los cuatro picos de difracción correspondiente a la mezcla P3HT:MEH-TA.

En el difractograma, existe un pico intenso a 5.3°, pero no se aprecia por completo debido a que el estudio inicio a 5 grados, reportes previos nos indican que a 5.41°

corresponde el plano (100) del P3HT, un segundo pico es observado a  $10.68^\circ$ , el cual corresponde al plano (200) (Youssef J., 2015).

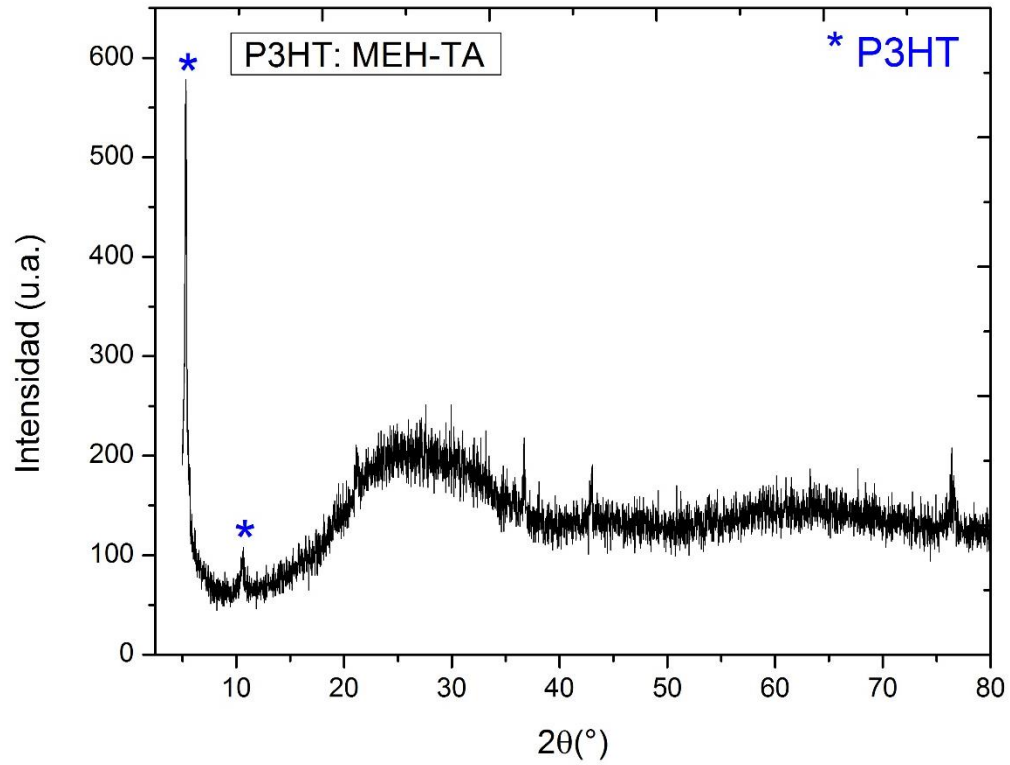


Figura 32. Difractograma de la película de P3HT:MEH-TA



## 6. CONCLUSIONES

Fueron obtenidas películas delgadas de óxido de cinc y dióxido de titanio del orden de 200 nm por la técnica de sol-gel. Las fases predominantes son wurtzita en el óxido de cinc y anatasa para el dióxido de titanio.

La preparación por medio de una mezcla física de las heterouniones en volumen de P3HT:MEH-TA fue exitosa, depositadas por la técnica de goteo.

Se encontró que el MEH-TA influye en la rugosidad de la capa activa P3HT:MEH-TA, la cual incrementó de 2 a 7 veces su valor dependiendo de la capa delgada, buffer utilizada en el dispositivo (ZnO, TiO<sub>2</sub>). Presentando efecto fotovoltaico.

Los valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  para los dispositivos con capa buffer de dióxido de titanio son mayores respecto a los dispositivos de óxido de cinc, con valores de:  $V_{oc} = 263.37$  mV,  $J_{sc} = 80 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> y  $V_{oc} = 1.261$  mV,  $J_{sc} = 4.19 \times 10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup> respectivamente.

La relación óptima de la capa activa P3HT:MEH-TA fue de 1:0.35 ya que la eficiencia cuántica es la mayor.

### Trabajo Futuro

- Mejorar la eficiencia de los dispositivos realizados al cambiar la técnica de deposición de la capa buffer con sputtering o spin coating, para obtener espesores menores de 100 nm.
- Implementar el dopaje de Al en el ZnO para mejorar los parámetros de movilidad y portadores de carga y por ende, incrementar la eficiencia de la capa buffer.
- Ampliar el área de contacto entre las interfase capa buffer-capa activa.

## 7. REFERENCIAS

- Baek** W.H., Seo I., Yoon T.S., Lee H.H., Yun C.M., Hybrid inverted bulk heterojunction solar cells with nanoimprinted TiO<sub>2</sub> nanopores, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2009**;93:1587-1591.
- Barbosa-García** O, Maldonado J, Ramos-Ortiz G, Rodríguez M, Pérez-Gutiérrez E, Meneses-Nava M, Pichardo J, Ornelas N, Alba L. Organic solar cells as a renewable energy source *Acta Universitaria*. **2012**;22:36-48.
- Braga** A., Baratto C., Bontempi E., Colombi P., Sberveglieri G., Transparent front contact optimization in dye sensitized solar cells: use of cadmium stannate and titanium oxide by sputtering, *Thin Solid Films*. **2014**;555:18-20.
- Carotta** M.C., Gherardi S., Malagù C., Nagliati M., Vendemiati B., Martinelli G., Sacerdoti M., Lesci I.G., Comparison between titania thick films obtained through sol-gel and hydrothermal synthetic processes, *Thin Solid Films*, **2007**;515:8339–8344.
- Castañer** L., Silvestre S., *Modelling Photovoltaic Systems Using PSpice*, Editorial Wiley, **2002**: 30.
- Dong** C, Won H, Kwang-Dae K, Hyun O, Jae-Hong L, Yongsoo J, Young D, Kyu H. Spontaneous formation of nanoripples on the surface of ZnO thin films as hole-blocking layer of inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2011**;95:3036-3040.
- Duché** D, Bencheikh F, Dkhil S, Gaceur M, Berton N, Margeat O, Ackermann J, Simon J, Escoubas L. Optical performance and color investigations of hybrid solar cells based on P3HT:ZnO, PCPDTBT:ZnO, PTB7:ZnO and DTS(PTTh 2) 2 :ZnO. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2014**;126:197-204.
- Gonzales** L., Síntesis sonoquímica de TiO<sub>2</sub> y estudio de sus propiedades optoelectrónicas, Instituto Politecnico Nacional, **2009**.
- Jae-Hyeong** L, Byungyou H, Yong-Seob P. Characteristics of sputtered ZnO films for buffer layer in inverted organic solar cells. *Thin Solid Films*. **2013**;547:3-8.
- Jagadish** C, Pearton S, *Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures*, Elsevier, **2006**:115.

**Jeong Ah Chang**, Jae Hui Rhee, Sang Hyuk Im, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Sang Il Seok, Md. K. Nazeeruddin, and Michael Gratzel, High-performance inorganic-organic heterojunction solar cells, *Nano Letter*. **2010**:10:2609-2612.

**Jung M**, Sun-Woo K, Havid A, Joon W, Won S, Sang-Jing M, Sung-Yeon Jang, Jeongdai J. Effects of ultraviolet–ozone treatment on organic-stabilized ZnO nanoparticle-based electron transporting layers in inverted polymer solar cells. *Organic Electronics*. **2014**;15:1942-1950.

**Juouane Y.**, Colis S., Schmerber G., Dinia A., Bazylewski P., Soo Chang G., Chapuis Y., Impact of sputtered ZnO interfacial layer on the S-curve in conjugated polymer/fullerene based-inverted organic solar cells, *Thin Solid Films*. **2015**:576:23-30.

**Kwon S.H.**, Kang Y.M., Cho Y.R., Kim S.H., Song P.K., Effect of TiO<sub>2</sub> buffer layer thickness on properties of ITZO films deposited on flexible substrate, *Surface & Coatings Technology*. **2010**:305:S312-S317.

**Liang Goh G.K.**, Le H.Q., Huang T.J., Tiong B.T., Low temperature grown ZnO@TiO<sub>2</sub> core-shell nanorod arrays for dye sensitized solar cell application, *Journal of Solid State Chemistry*. **2014**:214:17-23.

**Manca M.**, Malara F., Martiradonna L., De Marco L., Giannuzzi R., Cingolani R., Gigli G., Charge recombination reduction in dye-sensitized solar cells by means of an electron beam-deposited TiO<sub>2</sub> buffer layer between conductive glass and photoelectrode, *Thin Solid Films*. **2010**:518:7147-7151.

**Mayén S.**, Paraguay F., de Moure F., Casarrubias G., Coronel J., Synthesis of TiO<sub>2</sub> thin films with highly efficient surfaces using a sol–gel technique, *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2015**:207–214.

**Mbule P**, Kim T, Kim B, Swart H, Ntwaeaborwa O. Effects of particle morphology of ZnO buffer layer on the performance of organic solar cell devices. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2013**;112:6-12.

**Meaney A.J.**, On the growth and characterisation of zinc oxide, Dublin City University, **2010**.

**Na Wu**, Qun Luo, Zhongmin Bao, Jian Li, Yan-Qing Li, Chang-Qi Ma, Zinc oxide: Conjugated polymer nanocomposite as cathode buffer layer for solution processed inverted organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2015**;141:248-259.

**Neha C**, Sanjay K, Anuj K, Viresh D. Role of ZnO nanostructured layer spray deposited under an electric field in stability of inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2014**;126:74-82.

Newport.com [Online]. [www.newport.com/Solar-Simulator-Guide/1016231/1033/content.aspx](http://www.newport.com/Solar-Simulator-Guide/1016231/1033/content.aspx)

**Özgür Ü.**, Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M., Dogan S., Avrutin V., Cho S.J. Morkoc H., A comprehensive review of ZnO material and devices, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no.4, p.041301, **2005**.

**Pérez-Gutiérrez E**, Maldonado-Rivera J. Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas. *Entreciencias*. **2013**;1:29-48.

**Rodríguez L.**, Compuestos híbridos basados en polímeros semiconductores y nanopartículas inorgánicas para aplicaciones optoelectrónicas: síntesis y caracterización, Universidad Nacional Autónoma de México, **2012**:10-11.

**Rui L**, Masahiro M, Matthew W, Ashraf U. Optimisation of the sol-gel derived ZnO buffer layer for inverted structure bulk heterojunction organic solar cells using a low band gap polymer. *Thin Solid Films*. **2014**;566:99-107.

**Salima A**, Juanping L, Raluca M, Terho K, Afshin D. Solution-processed annealing-free ZnO nanoparticles for stable inverted organic solar cells. *Organic Electronics*. **2014**;15:1035-1042.

**Santos J.**, Mayén S., Coronel J., de Moure F., Obtención de sulfuros metálicos semiconductores por la técnica de baño químico, Universidad Autónoma de Querétaro, **2013**.

**Semendy F.**, Meissner G., Wijewarnasuriya P., Electrical and optical response properties of MEH-PPV semiconductor polymer schottky diodes. Army Research Laboratory, **2011**.

**Sin-Bi K**, Yong-Jin N, Seok-In N, Han-Ki K. Characteristics of a ZnTiO and ITO cathode-integrated electrodes for inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2014**;121:85-91.

**Sun L.**, Shen W., Chen W., Bao X., Wang N., Dou X., Han L., Wen S., Simple solution-processed titanium oxide electron transport layer for efficient inverted polymer solar cells, *Thin Solid Films*. **2014**;573:134-139.

**Sungeun P**, Sung-Ju T, Joon-Sung L, Heejin L, Donghwan K. Effects of intrinsic ZnO buffer layer based on P3HT/PCBM organic solar cells with Al-doped ZnO electrode. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2009**;93:1020-1023.

**Tan S.**, Sato K., Ohara S., Synthesis of layered nanostructured TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method, *Advanced Powder Technology*. **2015**:26:296-302.

**Tena R.** El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas, **2004**: 31.

**Thambirudai M**, Jun Y, Chan-Mo K, Muthujumarasamy N, Hyung-Jun S, Jiyun S, Youngj K, Dhayalan V, Changhee L. Enhanced photovoltaic performance of inverted organic solar cells with In-doped ZnO as an electron extraction layer. *Renewable Energy*. **2014**;66:433-442.

**Tipler P.**, Mosca G., Física para la ciencia y la tecnología, volumen 2, 5° edición, Reverté, **2005**: 783.

**Trung M.**, Hirsch L., Wantz G., P3HT:PCBM, Best seller in polymer photovoltaic reasearch, *Advanced Materials*.**2011**: 3597-3602.

**Urrego S.**, Otálora C.A., Chamorro W., Duarte J., Rodríguez O., Romero E., Gordillo G., Efecto del recocido sobre las propiedades de películas delgadas de P3HT, PCBM y mezcla (P3HT:PCBM) usadas como capa activa en celdas solares orgánicas, Universidad Nacional de Colombia, **2013**.

**Vargas M.A.**, Ochoa Y. H., Ortegón Y., Mosquera P., Rodríguez J.E., Nanoparticles of TiO<sub>2</sub>, anatase phase, synthesized by chemical methods, *Revista Científica Ingeniería y Desarrollo*. **2011**:29:2.

**Xuan Y**, Xiaoming Y, Jianjun Z, Gengshen Z, Jian N, Hongkun C, Ying Z. Efficiency boosting of inverted polymer solar cells with a polyvinylpyrrolidone-modified Al-doped ZnO electron transport layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2014**;128:307-312.

**Yonh-Juin K**, Kyounga L, Sunghoon J, Do-Geun K, Jong-Kuk K, Chang-Su K, Soo H, Jae-Wook K. Spray-coated ZnO electron transport layer for air-stable inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2012**;96:137-140.

**Yun-Yue Lin**, Tsung-Hung Chu, Shao-Sian Li, Chia-Hao Chuang, Chia-Hao Chang, Wei-Fang Su, Ching-Pin Chang, Ming-Wen Chu, and Chun-Wei Chen, Interfacial Nanostructuring on the Performance of Polymer/TiO<sub>2</sub> Nanorod Bulk Heterojunction Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*. **2009**:131:3644–3649.