



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA**



“ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS  
FOTOVOLTAICOS BASE POLI(3-HEXILTIOFENO)”

**TESIS**

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL  
GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA**

PRESENTA

M. en C. JESÚS FERNANDO SOLÍS VIVANCO

DIRIGIDO POR

DR. JOSÉ SANTOS CRUZ,  
UAQ

CODIRIGIDO POR

DRA. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA,  
ENES Unidad León, UNAM

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, ABRIL 2024.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Estudio y caracterización de dispositivos fotovoltaicos  
base poli(3-hexiltiofeno)

**por**

Jesús Fernando Solís Vivanco

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](#).

**Clave RI:** FQDCC-272830



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA**

Doctorado en Ciencias de la Energía

Estudio y caracterización de dispositivos fotovoltaicos base poli(3-hexiltiofeno)

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el  
grado de Doctor en Ciencias de la Energía

**Presenta:**

M. en C. Jesús Fernando Solís Vivanco

**Dirigido por:**

Dr. José Santos Cruz

**Co-dirigido por:**

Dra. María Concepción Arenas Arrocena

Dr. José Santos Cruz

Presidente

Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena

Secretario

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Vocal

Dr. Adrián Sosa Domínguez

Suplente

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Suplente

Dr. José Santos Cruz  
Director de la Facultad

Dr. Manuel Toledano Ayala  
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario Querétaro, Qro.

Abril 2024

México

## CONTENIDO

CONTENIDO .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iv
ÍNDICE DE TABLAS .....	vii
RESUMEN .....	ix
ABSTRACT .....	xi
DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE.....	xiii
DEDICATORIA .....	xiv
AGRADECIMIENTOS .....	xv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ENERGÍA SOLAR.....	1
1.2 ENERGÍA FOTOVOLTAICA .....	2
2. JUSTIFICACIÓN .....	4
3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA .....	6
4. ANTECEDENTES .....	7
4.1 ÓXIDO CONDUCTOR TRANSPARENTE.....	7
4.1.1 Óxido de indio dopado con estaño ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ).....	8
4.1.2 Óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) .....	8
4.2 CAPAS TRANSPORTADORAS DE HUECOS Y ELECTRONES.....	9
4.2.1 Poli(3,4-etilenedioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS). ....	9
4.2.2 Óxido de molibdeno VI ( $\text{MoO}_3$ ) .....	11
4.2.3 Óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ).....	12
4.2.4 Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) .....	12
4.3 CAPA ACTIVA .....	13
4.3.1 Material donador.....	14

4.3.2	Material aceptor.....	15
4.4	CONTACTOS METÁLICOS.....	16
4.5	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	16
5.	PRINCIPIOS BÁSICOS DEL FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA SOLAR	17
5.1	UNA CELDA SOLAR ENTENDIDA COMO UN DIAGRAMA DE NIVELES ENERGÉTICOS.....	17
5.2	CURVAS J-V Y CÁLCULO DE LA EFICIENCIA.....	18
5.3	UNA CELDA SOLAR ENTENDIDA COMO UN CIRCUITO ELÉCTRICO	19
5.4	VARIABLES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE UNA CELDA SOLAR .....	20
5.4.1	Espesor de la capa activa.....	21
5.4.2	Espesor de las capas transportadoras.....	21
5.4.3	Selección de los materiales .....	22
5.4.4	Temperatura de tratamiento .....	22
6.	HIPÓTESIS .....	24
7.	OBJETIVOS .....	24
7.1	OBJETIVO GENERAL .....	24
7.1.1	Objetivos particulares .....	24
8.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
8.1	Materiales y reactivos .....	25
8.2	Equipo.....	26
8.3	Síntesis de los materiales .....	27
8.4	Depósito de películas .....	30
8.4.1	Estructura de celdas desarrolladas:.....	34
8.4.2	Propuesta de dispositivo.....	34
8.5	Caracterización de los materiales .....	34

8.5.1	Evaluación de los materiales .....	35
8.6	Desarrollo de los objetivos .....	36
8.7	Infraestructura disponible para la realización del proyecto .....	37
9.	CONSIDERACIONES ÉTICAS DEL PROYECTO .....	38
10.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39
10.1	CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS TRANSPORTADORAS Y LA CAPA ACTIVA.....	39
10.1.1	Mediciones UV-Vis .....	39
10.1.2	Mediciones Raman.....	42
10.1.3	Mediciones XRD.....	47
10.1.4	Mediciones AFM.....	48
10.2	EFICIENCIA SOLAR DE LOS DISPOSITIVOS .....	49
10.2.1	Celda base .....	49
10.2.2	Celda con variación de la capa transportadora de electrones .....	67
10.2.3	Celda con doble capa transportadora de electrones .....	70
10.2.4	Celda con sulfuro de germanio .....	74
10.2.5	Estabilidad y envejecimiento de celdas. ....	78
10.2.6	Celda de área grande. ....	85
10.3	CARACTERIZACIÓN COMPLEMENTARIA DE LOS DISPOSITIVOS ....	89
10.3.1	Mediciones de EQE .....	89
10.3.2	Mediciones de impedancia .....	93
10.3.3	Voltamperometría Cíclica .....	102
11.	CONCLUSIONES.....	109
12.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	112

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Representación esquemática de una celda solar orgánica.</i>	7
<i>Figura 2. Representación esquemática de la estructura molecular del PEDOT:PSS.</i>	10
<i>Figura 3. Estructura cristalina del MoO<sub>3</sub>: a) celda unitaria y b) coordinación del molibdeno.</i>	11
<i>Figura 4. Estructuras cristalinas del ZnO en fase: a) sal de roca, b) blenda de zinc y c) wurzita.</i>	12
<i>Figura 5. Estructuras cristalinas de: a) rutilo, b) anatasa y c) brokita.</i>	13
<i>Figura 6. Representación de una molécula del polímero.</i>	14
<i>Figura 7. Representación de la molécula del polímero PC<sub>61</sub>BM.</i>	15
<i>Figura 8. Representación de una molécula del polímero PC<sub>71</sub>BM.</i>	15
<i>Figura 9. Representación esquemática de un diagrama de niveles energéticos.</i>	18
<i>Figura 10. Representación de un juego de curvas J-V en condiciones de luminosidad (J<sub>luz</sub>) y en condiciones de oscuridad (J<sub>osc</sub>).</i>	19
<i>Figura 11. Representación esquemática de un circuito eléctrico equivalente de la celda solar.</i>	19
<i>Figura 12. Espectros de a) absorción de P3HT:PC<sub>61</sub>BM, P3HT y PC<sub>61</sub>BM y b) transmisión de TiO<sub>2</sub>, PFN y TiO<sub>2</sub>/PFN.</i>	40
<i>Figura 13. Gráficos de Tauc de a) ancho de banda indirecto y b) ancho de banda directo de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/PFN.</i>	41
<i>Figura 14. Espectros de absorción del P3HT:PC<sub>61</sub>BM con la incorporación de GeS<sub>2</sub>.</i>	42
<i>Figura 15.. Espectros Raman de TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> y P3HT:PC<sub>61</sub>BM.</i>	43
<i>Figura 16. Espectros Raman de las nanopartículas de GeS<sub>2</sub>.</i>	44
<i>Figura 17. Espectros Raman de las capas de P3HT:PC<sub>61</sub>BM con incorporación de GeS<sub>2</sub> en diferentes porcentajes.</i>	46
<i>Figura 18. Difractograma de Rayos X de las muestras de TiO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>.</i>	47
<i>Figura 19. Imágenes de AFM de las muestras de a) TiO<sub>2</sub>, b) PFN, c) P3HT:PC<sub>61</sub>BM y d) MoO<sub>3</sub>.</i>	48

<i>Figura 20. Curvas J-V de las celdas construidas del experimento de limpieza de sustratos FTO (mediante sonicación a-d y mediante mezcla crómica e-h) y la atmósfera de depósito de las celdas (aire o nitrógeno).</i>	51
<i>Figura 21. Curvas J-V de la variación de la velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub> cuando la capa activa es tratada a 120 °C por 5 minutos.</i>	54
<i>Figura 22. Curvas J-V de la variación de la velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub> cuando la capa activa es tratada a 120 °C por 10 minutos.</i>	54
<i>Figura 23. Curvas J-V de la variación de la velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub> cuando la capa activa es tratada a 120 °C por 15 minutos.</i>	55
<i>Figura 24. Curvas J-V de la variación de la velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub>.</i>	56
<i>Figura 25. Curvas J-V de la variación del tiempo de tratamiento térmico de la capa activa y el tiempo de tratamiento térmico post-construcción.</i>	58
<i>Figura 26. Curvas J-V de la variación del tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa cuando no se usa tratamiento post-construcción.</i>	60
<i>Figura 27. Curvas J-V utilizando los mejores parámetros de tiempo y temperatura de tratamiento en la capa activa.</i>	62
<i>Figura 28. Curvas J-V de las celdas del experimento de variación de velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub> y de la capa activa.</i>	64
<i>Figura 29. Curvas J-V utilizando los mejores parámetros de tiempo, temperatura y velocidad de depósito de la capa activa y del TiO<sub>2</sub>.</i>	66
<i>Figura 30. Curvas J-V de las celdas construidas con PFN tratado a 120 °C por 15 minutos.</i>	68
<i>Figura 31. Curvas J-V de las celdas construidas con tratamiento a 120 °C por 10 minutos (T2) y a 120 °C por 5 minutos (T3).</i>	69
<i>Figura 32. Curvas J-V de las celdas construidas utilizando capas transportadoras de electrones de TiO<sub>2</sub> y PFN y con DCTE de TiO<sub>2</sub>/PFN.</i>	71
<i>Figura 33. Curvas J-V de las celdas construidas variando la velocidad de depósito del PFN en dispositivos con DCTE.</i>	73
<i>Figura 34. Curvas J-V de las celdas construidas con incorporación de GeS<sub>2</sub> en diferentes porcentajes (0.25% a 1.00%).</i>	75

<i>Figura 35. Curvas J-V de las celdas construidas variando el porcentaje de GeS<sub>2</sub> desde 0.00% (referencia) hasta 1.25%.</i>	77
<i>Figura 36. Comparativa de las eficiencias de las muestras 1 y 2 respecto al tiempo y curvas de tendencia del experimento de estabilidad y envejecimiento.</i>	80
<i>Figura 37. Curvas J-V de la muestra 1 del experimento de estabilidad y envejecimiento, desde el día 1 hasta el día 17.</i>	81
<i>Figura 38. Comparativa de las eficiencias de las muestras 1 y 2 respecto al tiempo y curvas de tendencia del experimento de estabilidad y envejecimiento después de 50 días.</i>	83
<i>Figura 39. Eficiencia de la muestra 1 del experimento de estabilidad y envejecimiento respecto al tiempo y curva de tendencia después de 50 y curva simulada y prolongada hasta los 100 días.</i>	85
<i>Figura 40. Eficiencia del experimento de celdas de área grande con área de 0.03, 0.25, 1, 4, 9, 16 y 25 cm<sup>2</sup> (forma simple) y dispositivos equivalentes de 4 y 25 cm<sup>2</sup>.</i>	86
<i>Figura 41. Eficiencias del experimento de estabilidad y envejecimiento de celdas de área grande de 0.25, 1, 4 y 9 cm<sup>2</sup>.</i>	88
<i>Figura 42. Espectros de EQE de las celdas base.</i>	90
<i>Figura 43. Espectros de EQE de la mejor celda del experimento de DCTE y área de 0.03 cm<sup>2</sup>.</i>	91
<i>Figura 44. Espectros de EQE de las celdas con incorporación de GeS<sub>2</sub> en porcentajes desde 0.00% (referencia) hasta 1.25%.</i>	93
<i>Figura 45. Curvas Mott-Schottky de las celdas construidas con incorporación de GeS<sub>2</sub> desde 0.00% (referencia) hasta 1.25%.</i>	95
<i>Figura 46. Diagramas de Nyquist de las celdas construidas con incorporación de GeS<sub>2</sub> desde 0.00% (referencia) hasta 1.25%.</i>	97
<i>Figura 47. Curvas Mott-Schottky de las celdas construidas de área grande con áreas de 0.03, 0.25, 1, 4, 9, 16 y 25 cm<sup>2</sup>.</i>	99
<i>Figura 48. Diagramas de Nyquist de las celdas construidas de área grande con áreas de 0.03, 0.25, 1, 4, 9, 16 y 25 cm<sup>2</sup>.</i>	101

<i>Figura 49. Curvas de Reducción/Oxidación de P3HT con variación de porcentaje de sulfuro de 0.00% a 1.00% obtenidas mediante voltamperometría cíclica.</i>	103
<i>Figura 50. Curvas de Reducción/Oxidación de PC<sub>61</sub>BM con variación de porcentaje de sulfuro de 0.00% a 1.00% obtenidas mediante voltamperometría cíclica.</i>	104
<i>Figura 51. Diagrama de niveles energéticos de las celdas solares propuestas incluyendo los valores de HOMO y LUMO de referencia y calculados en la Tabla 23 para el P3HT y el PC<sub>61</sub>BM.</i>	107

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites inferior y superior de los parámetros en estudio de las capas presentes en las celdas solares a construir.	33
Tabla 2. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación entre método de limpieza y la atmósfera de depósito.	52
Tabla 3. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de tiempo de tratamiento térmico de la capa activa y la velocidad de depósito del TiO <sub>2</sub> .	55
Tabla 4. Propiedades eléctricas de las celdas variando la velocidad de depósito del TiO <sub>2</sub> .	56
Tabla 5. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del tiempo de tratamiento térmico de la capa activa y el tiempo de tratamiento térmico post-construcción.	59
Tabla 6. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa.	61
Tabla 7. Propiedades eléctricas de las celdas utilizando los mejores parámetros de tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa.	62
Tabla 8. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de la velocidad de depósito del TiO <sub>2</sub> y de la capa activa.	65

Tabla 9. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa.	66
Tabla 10. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de la velocidad de depósito del PFN tratado térmicamente a 15 min.	67
Tabla 11. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de la velocidad de depósito del PFN y tratado térmicamente a 10 (T2) y 5 min (T3).	70
Tabla 12. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa.	72
Tabla 13. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de la velocidad de depósito del PFN.	74
Tabla 14. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del porcentaje en peso del GeS <sub>2</sub> en la capa activa.	76
Tabla 15. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento ampliado de variación del porcentaje en peso del GeS <sub>2</sub> en la capa activa.	78
Tabla 16. Cronograma de mediciones de las celdas para el experimento de estabilidad y envejecimiento.	79
Tabla 17. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de estabilidad y envejecimiento hasta el día 17.	81
Tabla 18. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de estabilidad y envejecimiento hasta el día 50.	84
Tabla 19. Propiedades eléctricas de las celdas de área grande.	87
Tabla 20. Propiedades eléctricas de las celdas de 1 cm <sup>2</sup> en el experimento de estabilidad y envejecimiento.	89
Tabla 21. Propiedades eléctricas de las celdas solares con configuración FTO/TiO <sub>2</sub> /PFN/P3HT:PC <sub>61</sub> BM:GeS <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> /Ag.	97
Tabla 22. Propiedades eléctricas de acuerdo a las gráficas Mott-Schottky y Nyquist del experimento de celdas de área grande.	102
Tabla 23. HOMO y LUMO calculado de las muestras de P3HT y PCBM usando los datos de voltamperometría cíclica.	107

## RESUMEN

Los objetivos de la presente investigación fueron: determinar el efecto en las propiedades eléctricas de las películas y del dispositivo al variar parámetros como el espesor de las capas transportadoras de electrones, establecer una correlación entre la temperatura de tratamiento durante y después de la construcción de las celdas orgánicas base poli(3-hexiltiofeno), determinar el desacople entre los polímeros donador-aceptor mediante la incorporación de nano-partículas y determinar las resistencias en serie y en paralelo de las celdas. Otros objetivos fueron estudiar la estabilidad y envejecimiento a los dispositivos y llevando a cabo un comparativo entre los tratamientos realizados para encontrar las mejores condiciones con mayor eficiencia de conversión energética y se construyó un dispositivo de área grande de 5x5 cm.

Para esto, se realizó el depósito de películas y la construcción de las celdas utilizando sustratos comerciales de óxido conductor transparente sobre el cual se adicionó una capa transportadora de electrones de  $\text{TiO}_2$  y PFN y posteriormente una capa activa de P3HT:PC<sub>61</sub>BM, en ambos casos usando la técnica de recubrimiento por centrifugación, y sobre esta se depositó una capa de  $\text{MoO}_3$  y los contactos metálicos haciendo uso de depósito físico de vapor.

Además, se realizaron diversos estudios a las capas y los dispositivos fotovoltaicos construidos entre los que se encuentran: espectroscopía UV-Vis, espectroscopía Raman, difracción de rayos X, eficiencia solar y eficiencia cuántica, por mencionar algunos, con la finalidad de caracterizarlas óptica, eléctrica y morfológicamente y obtener parámetros como transmisión de las capas, modos vibracionales de los compuestos y eficiencia de conversión energética, entre otros.

Finalmente, se encontró que utilizar una doble capa transportadora de electrones de  $\text{TiO}_2$  y PFN (tratado a 100 °C por 10 minutos) incrementa la eficiencia. Además se favorece la eficiencia cuando además la capa activa también es tratada a 100 °C por 10 minutos, después de lo cual la capa transportadora de huecos es depositada junto con los contactos metálicos, con área nominal efectiva de 0.03

cm<sup>2</sup>, sin la necesidad de realizar un tratamiento posterior con lo que se obtuvo una densidad de corto circuito ( $J_{sc}$ ) de 14.35 mA/cm<sup>2</sup>, con voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 0.59 volts y factor de llenado (FF) de 0.53, teniendo una eficiencia de conversión energética máxima ( $PCE_{max}$ ) de 4.51%, mostrando un tiempo de vida de hasta 100 días (de acuerdo al objetivo de análisis de estabilidad y envejecimiento). Además, se encontró que al agregar nano-partículas de sulfuro de germanio (GeS<sub>2</sub>) en proporción de 1.00%wt a este tipo de celdas las propiedades eléctricas de la misma cambian incrementando su eficiencia solar hasta 5.03% debido a que los niveles energéticos de los polímeros donador-aceptor fueron modificados al adicionar las nano-partículas. Por otra parte, las celdas de área grande mostraron una eficiencia solar muy baja en comparación obteniendo 0.13% de eficiencia.

**(Palabras clave:** doble capa transportadora de electrones, TiO<sub>2</sub>, P3HT, GeS<sub>2</sub>, voltamperometría cíclica)

## **ABSTRACT**

The objectives of the present investigation were to determine the effect on the electrical properties of the films and the device by varying parameters such as the thickness of the electron transport layers, to establish a correlation between the treatment temperature in- and post-construction of the poly(3-hexylthiophene) based organic cells, determine the decoupling between the donor-acceptor polymers by incorporating nanoparticles and determine the series and shunt resistances of the cells. Other objectives were to study the stability and aging of the devices and a comparison between the treatments carried out to find the best conditions with greater energy conversion efficiency and a large area device of 5x5 cm was built.

For this, the deposition of films and the construction of the cells were carried out using commercial transparent conductive oxide substrates on which an electron transport layer of TiO<sub>2</sub> and PFN was added and subsequently an active layer of P3HT:PC<sub>61</sub>BM, in both cases, using the spin-coating technique, and on top of this, a layer of MoO<sub>3</sub> and the metal contacts were deposited using physical vapor deposition.

In addition, various studies were carried out on the photovoltaic layers and devices built, including UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, solar, and quantum efficiency, to mention a few, to characterize them optically, electrically, and morphologically and obtain parameters such as layer transmission, vibrational modes of the compounds and energy conversion efficiency, among others.

Finally, it was found that using a double electron transport layer of TiO<sub>2</sub> and PFN (treated at 100 °C for 10 minutes) increases the efficiency. Furthermore, efficiency is favored when the active layer is also treated at 100 °C for 10 minutes, after which the hole transport layer is deposited together with the metal contacts, with a nominal effective area of 0.03 cm<sup>2</sup>, without the need for performing a subsequent treatment with which a short circuit density ( $J_{sc}$ ) of 14.35 mA/cm<sup>2</sup> was obtained, with open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.59 volts and filling factor (FF) of 0.53, having a

maximum power conversion efficiency ( $PCE_{max}$ ) of 4.51%, showing a life time of up to 100 days (according to the objective of stability and aging analysis). In addition, it was found that by adding nanoparticles of germanium sulfide ( $GeS_2$ ) in a proportion of 1.00%wt to this type of cells, their electrical properties change, increasing their solar efficiency up to 5.03% due to the energy levels of the donor-acceptor polymers were modified by adding the nanoparticles. On the other hand, the large area cells showed a very low solar efficiency in comparison, obtaining 0.13% efficiency.

**(Keywords:** double electron transport layer,  $TiO_2$ , P3HT,  $GeS_2$ , cyclic voltammetry)

## **DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE**

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jesús Fernando Solís Vivanco', with a horizontal line underneath.

Jesús Fernando Solís Vivanco

## DEDICATORIA

*Este trabajo está dedicado a todas aquellas personas que formaron parte de mi camino, en especial a mis padres y mi familia que siempre han estado conmigo acompañándome en cada momento.*

*Agradezco infinitamente a mi mamá, quien en su entendimiento y dedicación me apoyó cada día. Quien siempre me alentó a seguir más adelante y superarme. Quien con paciencia me mostró el camino del pensamiento y del saber. Aquella persona que logró cultivar en mí el deseo por aprender lo desconocido, buscar las respuestas y encontrar soluciones a cualquier reto en la vida.*

*Agradezco a mi papá por estar con nosotros, aunque no siempre haya sido posible. Quien me enseñó de los sacrificios las veces que no pudo estar en momentos importantes. Quien me enseñó a tener paciencia y escuchar. Quien me mostró las ventajas de buscar por cuenta propia las respuestas en un libro y buscando el conocimiento y la imparcialidad.*

*Agradezco a mis hermanas, que a su modo también han apoyado el camino que hoy recorro. Quienes a su manera han aportado y de quienes he aprendido muchas cosas.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece profundamente al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por el financiamiento y apoyo durante la realización de la presente investigación.

Así mismo, se agradece a la Universidad Autónoma de Querétaro, a la facultad de Química, a la facultad de Ingeniería y, en particular, al grupo del laboratorio de materiales avanzados de la UAQ por participar y ser parte de la investigación realizada.

Se agradece infinitamente a mis asesores, la Dra. María Concepción Arenas Arrocena y el Dr. José Santos Cruz, por el apoyo y dedicación durante mi estancia en la UAQ.

Se agradece emotivamente al grupo de sinodales, la Dra. María Lucero Gómez Herrera, el Dr. Adrián Sosa Domínguez y el Dr. Francisco Javier de Moure Flores, por formar parte de este proyecto.

Se agradece también a las instituciones colaboradoras en infraestructura y asesoría en las mediciones realizadas: CFATA-UNAM, Querétaro.

## 1. INTRODUCCIÓN

La demanda energética en el mundo se encuentra en aumento, mientras que las reservas de hidrocarburos económicamente extraíble y la producción del mismo han disminuido considerablemente [1], [2]. Siguiendo esta tendencia se encontrará un momento en el cual no se satisfaga el consumo energético, por lo que se han implementado estrategias para suplir dicha demanda.

De acuerdo con la Secretaría de Energía (SENER) el uso de energías alternas o renovables pretende ser un elemento de contribución de seguridad energética diversificando la “matriz energética” debido a la expectativa de la merma en los precios y “volatilidad de las fuentes de energía convencionales” [3].

Entre las energías no convencionales se pueden mencionar: energía eólica, energía solar (fotovoltaica y térmica), energía hidráulica, energía oceánica (mareomotriz y meremotérmica), energía geotérmica y bioenergéticos [4], [5].

De todas las fuentes energéticas mencionadas la más abundante es la energía solar, resultando evidente que sea una de las más investigadas [4]–[6].

### 1.1 ENERGÍA SOLAR

El sol irradia una energía cercana a  $1 \times 10^{18}$  KWh/año sobre la tierra, lo cual corresponde apenas 2 ppm (partes por millón) del total que emite [6]. Considerando que la distancia entre el sol y la tierra puede variar, estimándose una distancia desde los  $1.47 \times 10^8$  km hasta los  $1.52 \times 10^8$  km si se encuentra en el afelio o perihelio [6], [7], la irradiación oscila desde los  $1,325 \text{ W/m}^2$  hasta los  $1,412 \text{ W/m}^2$  cuyo promedio es cercano a  $1,367 \text{ W/m}^2$  [6], [8], y denominado “constante solar”.

Además, se deben considerar las pérdidas de irradiación debido a la atmósfera terrestre, encontrándose que a presión, temperatura y altitud estándar (a medio día y a nivel del mar) se tiene un estimado de  $1,000 \text{ W/m}^2$  cuyo valor es conocido como “potencia de radiación pico” [6].

Específicamente en México, la Asociación Mexicana de Energía Solar Fotovoltaica (ASOLMEX por sus siglas) en 2021 estimó que en promedio se reciben 6.36 KWh/m<sup>2</sup> (por día) en aproximadamente el 85% del país, mostrando así el gran potencial de desarrollo e implementación de sistemas de captación solar [9].

## 1.2 ENERGÍA FOTOVOLTAICA

La energía solar concebida gracias a sistemas fotovoltaicos puede ser definida como “la transformación de luz solar en energía eléctrica mediante dispositivos fotosensibles”. La Real Academia Española (2019) definió la palabra “fotovoltaico” como “perteneciente o relativo a la conversión directa de energía luminosa en energía eléctrica”.

Cabe destacar que, por el tipo de materiales utilizados en su fabricación y sus características, los dispositivos fotovoltaicos pueden ser clasificados en 3 tipos: celdas solares inorgánicas, celdas solares orgánicas y celdas solares híbridas [10].

Utilizar la energía solar fotovoltaica representa grandes ventajas entre las que destacan:

- No presenta elementos móviles, lo que disminuye la necesidad de mantenimiento periódico y por tanto costos adicionales.
- Su mantenimiento es relativamente sencillo.
- Pueden ser colocados en diferente tipo de superficies y ubicaciones, permitiendo el acceso a una fuente eléctrica incluso en instalaciones costa fuera o lugares con acceso restringido.
- Es una tecnología con años de estudio y grandes avances tanto tecnológicos como de eficiencia.
- Este tipo de tecnología con los avances necesarios puede ser masificada en procesos de producción continua.

- Con el avance y la tecnología adecuada pueden ser utilizados como recubrimientos en ventanas para producir energía y a su vez como bloqueador de ciertas longitudes de onda, pudiendo ser utilizadas desde viviendas hasta invernaderos.

Sin embargo, estos sistemas fotovoltaicos presentan algunas desventajas entre ellas podemos mencionar:

- Las celdas comerciales actuales se componen de compuestos catalogados como tóxicos.
- La mayoría de los componentes no son reciclables o reutilizables lo que representará un incremento de basura tecnológica en un futuro cercano.
- El tipo de celdas que presentan menos componentes tóxicos (celdas solares orgánicas u “OPV’s” por sus siglas en inglés de “Organic Photovoltaics”) no cuentan con las eficiencias o tiempo de vida útil suficiente para ser fabricadas con fines comerciales.

Como conclusión, es importante incrementar el conocimiento y generación de tecnología de celdas solares que no contengan elementos tóxicos y que además tengan eficiencias altas o un tiempo de vida útil prolongado con un buen beneficio energético respecto al costo. Debido a esto la presente investigación abordó como objetivo desarrollar celdas solares orgánicas (base P3HT) con compuestos de baja o nula toxicidad con la finalidad de disminuir en un futuro la basura tecnológica ocasionada por estas. Además, se estudiaron las variables involucradas en incrementar la eficiencia de conversión energética y se desarrolló un estudio del tiempo de vida útil con la intención de conocer cómo disminuye la eficiencia de las OPV’s respecto al tiempo. Al final, se realizaron dispositivos solares de área grande para determinar cómo afecta la eficiencia en función del área efectiva de las celdas.

## 2. JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda energética impulsa el estudio y el desarrollo de fuentes de energía alterna y, debido al potencial de la energía solar en México, los sistemas fotovoltaicos son prometedores pudiendo ser uno de las principales ejes energéticos a implementarse en grandes industrias, así como en hogares [1], [2].

Adicionalmente, es de suma importancia mitigar, a corto plazo, y disminuir, a largo plazo, todas aquellas emisiones consideradas contaminantes a la atmósfera producto del uso desmedido de combustibles fósiles, íntimamente ligado a la calidad de vida, puesto que al disminuir la cantidad de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) despedido a la atmósfera se elimina un foco dañino de la salud, regenerando a su vez el ciclo de carbono ya que actualmente hay más  $\text{CO}_2$  del que puede ser procesado por el reino vegetal [1], [2], [11].

Además, la disminución en los costos de generación y transformación energética disminuyen también los costos por uso a nivel industrial (macro) y residencial (micro), traduciéndose en ahorro monetario.

Otro beneficio de los sistemas fotovoltaicos, respecto al combustible fósil, es que pueden ser instaladas prácticamente en cualquier ubicación, ya sean zonas poco accesibles o remotas, y operar de manera autosuficiente con un mínimo mantenimiento requerido [5], [9], [10], [12].

Puntualmente, hablando de celdas solares, anteriores investigaciones han mostrado que el estudio de las capas transportadoras de huecos y las capas transportadoras de electrones en celdas solares orgánicas, así como la correcta selección de espesores puede incrementar la eficiencia de conversión energética, sin embargo, las curvas de J-V (la densidad de corriente contra el voltaje) muestran resistencias en serie y paralelo, lo que se traduce en bajos factores de llenado y, por tanto, la disminución de la eficiencia solar teórica estimada [13], [14], [23]–[30], [15]–[22].

Las resistencias en paralelo están íntimamente ligados a la correcta selección y el desacople de los materiales donador-aceptor presentes en la capa activa, así

como los efectos de recombinación de los pares electrón-hueco, mientras las resistencias en serie son causadas por efectos en las interfaces entre capas, la correcta selección de contactos y el proceso de activación en los dispositivos que permitirían facilitar la recolección y transporte de los portadores de carga, disminuyendo la recombinación. Considerando esto, es de vital importancia investigar los efectos de estas resistencias en celdas solares y encontrar los polímeros que permitan reducir las diferencias entre el Orbital Molecular Más Bajo Desocupado (“LUMO” del inglés “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”) del “polímero donador” y el LUMO del “polímero aceptor” ( $\Delta$ LUMO), incluyendo los procesos de activación en el dispositivo solar.

Las celdas solares orgánicas son particularmente prometedoras debido a la abundancia de los materiales base, el relativo bajo costo y la fácil síntesis química, además, pueden ser flexibles y ligeras pudiendo aplicarse en ventanas y se cree que es la única tecnología capaz de abordar el reto de la manufactura a gran escala (procesos *roll-to-roll*) [31]–[33].

Con base a lo anterior, es necesario continuar e incrementar toda aquella investigación, análisis y construcción tecnológica de este tipo y, en general, cualquier innovación en sistemas fotovoltaicos es factible de realizarse.

### 3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

En una celda solar la resistencia en serie ( $R_s$ , del inglés “Series Resistance”) y la resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ , del inglés “Shunt Resistance”), que están ligados a parámetros como la “densidad de corriente a corto circuito” ( $J_{sc}$ ) y el “voltaje a circuito abierto” ( $V_{oc}$ ), impactan considerablemente en sus propiedades eléctricas, específicamente en el “factor de llenado” (FF, del inglés “Fill Factor”), el cual puede ser descrito como el potencial real de una celda solar, respecto al potencial máximo aportado por la misma bajo las mismas condiciones [34]–[36].

Los procesos que intervienen directamente en el aumento o disminución del FF, así como de la eficiencia de conversión energética, son principalmente: la correcta selección de los polímeros utilizados en la capa activa, puesto que de ello dependen los portadores de carga que generen energía y que además está ligada a las resistencias en paralelo; las capas transportadoras, cuya función es transportar los portadores de carga efectiva y eficazmente disminuyendo la posibilidad de recombinación de dichos portadores [34]–[38]. La correcta selección del cátodo y ánodo permite dirigir los portadores de carga generados y transportados; los contactos entre capas que permiten el transporte de manera continua de los portadores de carga, íntimamente ligado a las resistencias en serie y la temperatura de tratamiento in y post-construcción. Finalmente, se debe considerar la captación de fotones absorbidos por los polímeros donador y aceptor así como el  $\Delta LUMO$  entre los polímeros “donador-aceptor” que permita la disociación del excitón en el correspondiente par electrón-hueco [39].

#### 4. ANTECEDENTES

Una celda solar orgánica típica tiene una estructura simple en la cual se puede apreciar la existencia de un ánodo y un cátodo separados por la capa activa, la cual está compuesta de un polímero donador y un polímero aceptor, tal como representa en la Figura 1.

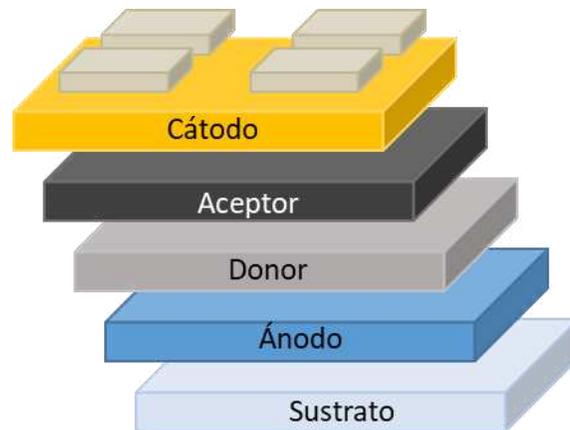


Figura 1. Representación esquemática de una celda solar orgánica. Fuente propia.

##### 4.1 ÓXIDO CONDUCTOR TRANSPARENTE

Este tipo de capas son de gran ayuda para mejorar las propiedades eléctricas y ópticas en las homo-uniones y hetero-uniones [40]. Los materiales que se pretendan utilizar como óxido conductor deben tener principalmente dos características: alta conductividad eléctrica y gran capacidad de transferencia de la luz visible (alta transparencia) [41].

Se ha reportado que estos materiales llegan a tener una transmisión óptica  $\geq 85\%$  en el intervalo de luz visible de 400 nm a 750 nm, cuyas resistividades son  $\leq 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ , con una densidad de portadores de carga del orden de  $10^{19}$  electrones/cm<sup>3</sup> con movilidades de 100 cm<sup>2</sup>/V-s a 250 cm<sup>2</sup>/V-s y un ancho de banda prohibida ( $E_g$ )  $\geq 3$  eV [42].

Los dos “óxidos conductores transparentes” (“OCT”, o “TCO” por sus siglas en inglés) más utilizados son el “óxido de indio dopado con estaño” (ITO, por sus siglas en inglés) y el “óxido de estaño dopado con flúor” (FTO, por sus siglas en inglés) [42].

#### 4.1.1 Óxido de indio dopado con estaño ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )

El ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) es normalmente usado y preferido por sus excelentes propiedades (tanto ópticas como eléctricas), teniendo una resistividad del orden de  $10^{-4} \Omega\text{-cm}$  [41]. Además, presenta una resistencia de cuadro de 8-12  $\Omega/\text{cuadro}$ , transmisiones  $\geq 84\%$  (con espesores cercanos a 70-150 nm) y cuyos valores de resistividad eléctrica son de  $8 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  para ITO con 6% de Sn [42], una densidad electrónica cercana a  $10^{19}$  electrones/ $\text{cm}^3$  con movilidades de hasta 100  $\text{cm}^2/\text{V-s}$  y  $E_g$  de 3 eV [43].

#### 4.1.2 Óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )

El FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) es un material semiconductor “tipo n” con la característica de combinar una baja resistividad eléctrica y una alta transmisión. Además, presenta una resistencia de cuadro de hasta 15  $\Omega/\text{cuadro}$  [44], aunque comercialmente se reportan resistencias de 7  $\Omega/\text{cuadro}$ , densidad de portadores de carga que oscila de  $10^{19}$  a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , con un  $E_g$  de 3.8 a 4.0 eV, cuya movilidad electrónica se encuentra cercana a 70  $\text{cm}^2/\text{V-s}$  [43], reportándose valores de resistividad eléctrica de  $6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  para FTO con 2.5% de F [42].

## 4.2 CAPAS TRANSPORTADORAS DE HUECOS Y ELECTRONES

Estas capas están hechos de materiales semiconductores transparentes, cuya transmisión es cercana al 90% en el espectro visible, permitiendo la difusión de la luz visible hacia la capa activa [45], así mismo funcionando como interfaz entre la capa activa y los electrodos.

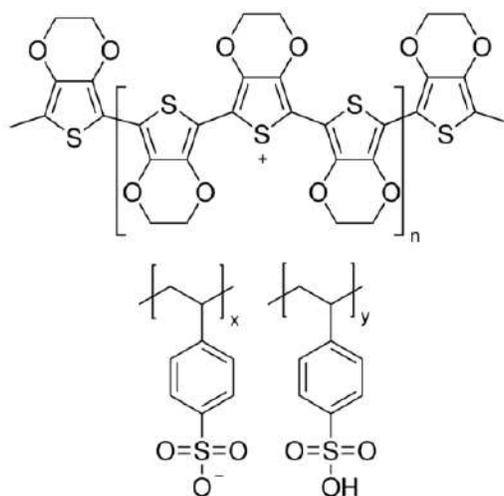
La capa transportadora de huecos (CTH) permite el paso de las cargas positivas (huecos) bloqueando al mismo tiempo el transporte de las cargas negativas (electrones) [46]. La capa transportadora de electrones (CTE) tiene un efecto similar, pero inverso, debido a que permite el transporte de las cargas negativas mientras bloquea el paso de las cargas positivas. El beneficio de este efecto es extraer los portadores fotogenerados dentro de la capa activa para después transportarlos hacia los electrodos, disminuyendo por consecuencia la recombinación de los mismos [47].

Además, con su uso se logra una mejora en parámetros con impacto directo en la eficiencia de los dispositivos solares, tales como el  $V_{oc}$ , la  $J_{sc}$  y el FF [48]. Otras de sus funciones es servir de capa amortiguadora, con lo cual se busca disminuir las imperfecciones superficiales de los materiales utilizados [49] y mejorando en ocasiones la estabilidad al aire incrementando el tiempo de vida de las celdas [48]. Es bien sabido que algunos materiales como el PEDOT:PSS, el  $MoO_3$ , el  $TiO_2$  y el  $ZnO$  son de fácil fabricación [50] con buenas propiedades ópticas y eléctricas [51], de bajo costo y que en capas delgadas poseen gran flexibilidad [52] permitiendo ser utilizadas en procesos de fabricación continua de celdas a gran escala a través de los procesos *roll-to-roll* [53].

### 4.2.1 Poli(3,4-etilenedioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS).

El monómero poli(3,4-etilenedioxitiofeno) (PEDOT) ha mostrado ser parcialmente insoluble en disolventes universales (como el agua), dificultando su uso en películas delgadas, además de no presentar buenas propiedades ópticas o

eléctricas [54]. Sin embargo, el PEDOT dopado con poli(estirenosulfonato) (PSS) (polímero soluble en agua) en su forma catiónica conductiva logra producir un complejo que sirve como contra catión del sistema balanceando la carga producida por la molécula PEDOT y fungiendo como dispersante [54]. La estructura molecular del PEDOT:PSS es presentada en la Figura 2.



*Figura 2. Representación esquemática de la estructura molecular del PEDOT:PSS. Fuente: Sigma-Aldrich.*

Dicho compuesto PEDOT:PSS se encuentra en una relación de 1:2.5 [54], presenta una densidad de  $1.003 \text{ g/cm}^3$ , un punto de ebullición de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  en solución, un  $E_g$  de  $1.6 \text{ eV}$ , con una resistividad de superficie variable desde  $100$  a  $110 \text{ } \Omega/\text{cuadro}$ , conductividad de  $1 \text{ S/cm}$  y transmisión cercana al  $100\%$  de  $400\text{-}800 \text{ nm}$ .

El PEDOT:PSS suele ser utilizado como capa amortiguadora o capa transportadora de huecos gracias al buen transporte de huecos y la alta transparencia que permite el paso de una parte del espectro de luz. Además, ayuda en la pasivación de defectos en la superficie de los materiales superficiales y disminuye la rugosidad de la superficie en el óxido conductor transparente [55].

#### 4.2.2 Óxido de molibdeno VI ( $\text{MoO}_3$ )

El  $\text{MoO}_3$  es un polimorfo que puede cristalizar en tres diferentes estructuras: la fase estable ortorrómbica conocida como  $\alpha\text{-MoO}_3$  y dos fases meta-estables, una monoclinica y la otra hexagonal denominadas  $\beta\text{-MoO}_3$  y  $h\text{-MoO}_3$ , respectivamente [56]. En la Figura 3 se puede apreciar la celda unitaria y la coordinación del molibdeno de la estructura cristalina del  $\text{MoO}_3$ .

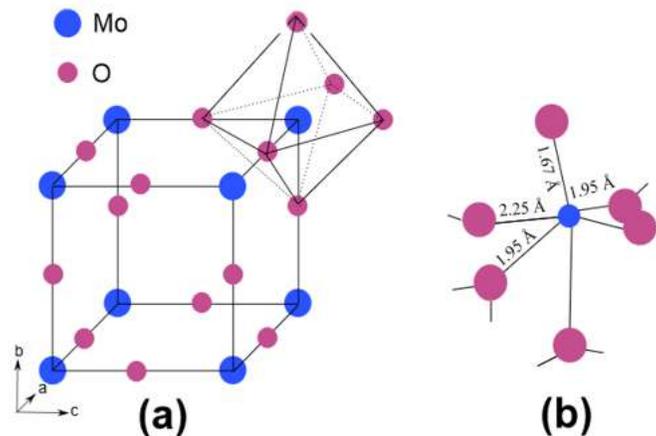


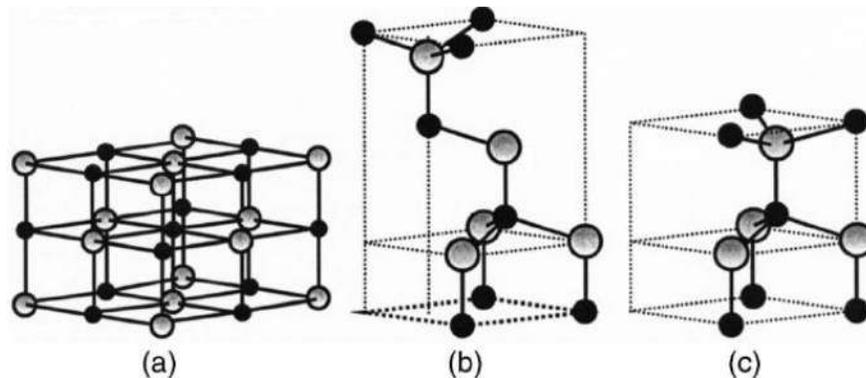
Figura 3. Estructura cristalina del  $\text{MoO}_3$ : a) celda unitaria y b) coordinación del molibdeno [57].

Considerado como un material semiconductor cuyo  $E_g$  se encuentra entre 2.9 y 3.15 eV y una función trabajo de -5.3 eV, con una densidad de  $4.69 \text{ g/cm}^3$  y masa molar de  $143.94 \text{ g/mol}$ . Además, presenta un punto de fusión de  $795 \text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $1,155 \text{ }^\circ\text{C}$  [58].

Este compuesto es comúnmente usado como capa amortiguadora o capa transportadora de huecos. Se ha reportado que incrementa la estabilidad de las celdas puesto que previene la oxidación y la infiltración de humedad, mientras merma la resistencia de contacto al disminuir la altura de la barrera en la interfaz [55].

#### 4.2.3 Óxido de zinc (ZnO)

El zinc se encuentra normalmente formando compuestos como el silicato de zinc ( $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ ), sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) entre otros. Presenta tres fases cristalinas que son: la wurzita (la fase más estable), la blenda de zinc y sal de roca [59]. En la Figura 4 están presentadas las estructuras cristalinas correspondientes al ZnO.



*Figura 4. Estructuras cristalinas del ZnO en fase: a) sal de roca, b) blenda de zinc y c) wurzita [59].*

Este es considerado un semiconductor transparente tipo II-VI cuyo  $E_g$  es de 3.3 eV [60]. Además, posee una energía fonónica de  $437\text{ cm}^{-1}$  y una energía de excitón (hueco-electrón) de 60 meV convirtiéndolo en un material comúnmente usado como emisor de luz ultravioleta [61]. Cuenta con una densidad de  $5.61\text{ g/cm}^3$  y una masa molar de  $81.408\text{ g/mol}$ , cuyo punto de fusión es de  $1,975\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.4 Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

Es un material polimorfo foto-catalítico que puede existir de tres formas: anatasa, rutilo y brokita, siendo el primero estable y los otros considerándose meta-estables, por lo que la presencia de una o más de estas fases afecta directamente

el rendimiento foto-catalítico del material [62]. En la Figura 5 se pueden apreciar las estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ .

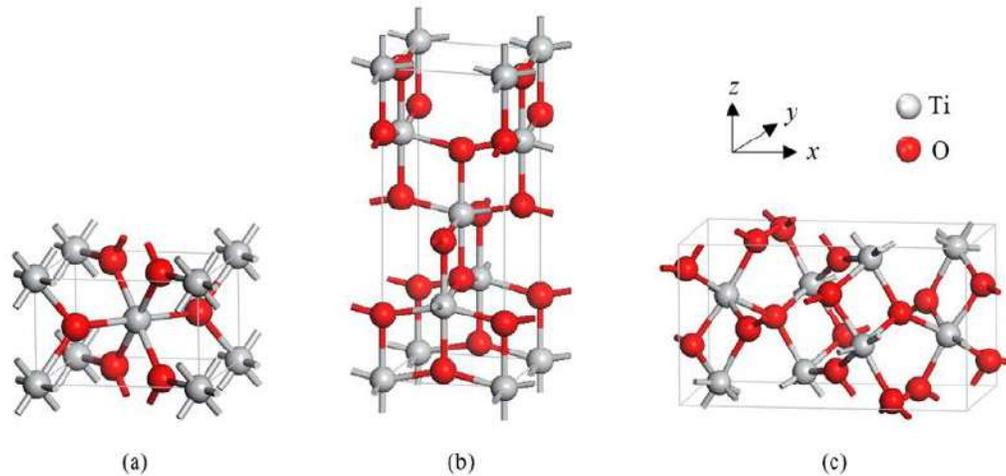


Figura 5. Estructuras cristalinas de: a) rutilo, b) anatasa y c) brokita [63].

El  $\text{TiO}_2$  es considerado un aislante gracias a su  $E_g$  de 3.2 eV, sin embargo, a causa de su estructura con vacancias (es decir, una estructura con deficiencia en oxígenos) se generan estados localizados cerca de la banda de conducción otorgándole características de material semiconductor [64].

Tiene una estructura de tipo tetragonal con una densidad de  $3.894 \text{ g/cm}^3$  para la anatasa y  $4.25 \text{ g/cm}^3$  para el rutilo, cuyo  $E_g$  varía de acuerdo a la fase presente: de 3.23 a 3.59 eV para la anatasa y de 3.02 a 3.24 eV para el rutilo [65].

### 4.3 CAPA ACTIVA

Una celda solar orgánica puede consistir en un dispositivo bicapa o en heterounión de un material donador (de electrones) y un material aceptor, algo parecido a las “p” y “n” presentes en una celda solar inorgánica [66], en la cual el polímero funciona como material absorbedor de luz y, a su vez, permite el transporte de los portadores de carga positivos, mientras el óxido metálico funge como material aceptor y transportador de los portadores de carga negativos [67].

### 4.3.1 Material donador

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

Es un polímero semiconductor “tipo-p”, derivado de los tiofenos, con densidad de  $1.33 \text{ g/cm}^3$  y peso molecular aproximado de  $87,000 \text{ g/mol}$ , cuyo punto de fusión es del orden de  $238 \text{ }^\circ\text{C}$ . El Orbital Molecular Más Alto Ocupado (“HOMO”, por sus siglas en inglés) se encuentra en  $-5.2 \text{ eV}$ , mientras que el Orbital Molecular Más Bajo Desocupado (“LUMO”, por sus siglas en inglés) se encuentra en  $-3.3 \text{ eV}$ , teniendo así un  $E_g$  estimado de  $1.9 \text{ eV}$  [68]. En la siguiente figura (Figura 6) se puede apreciar la estructura molecular de dicho compuesto.

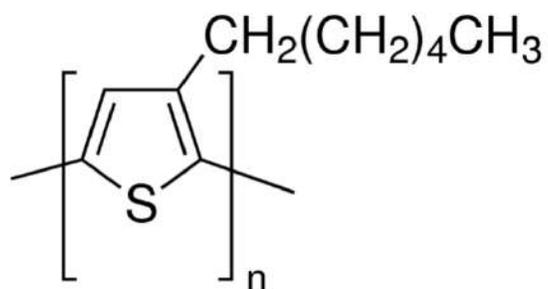


Figura 6. Representación de una molécula del polímero P3HT (Sigma-Aldrich).

Es uno de los polímeros más ampliamente usados en la investigación de OPV's debido a su relativa estabilidad, fácilmente escalable por su síntesis directa, su compatibilidad con la producción de alto rendimiento, sus propiedades de transporte de portadores de carga y su afinidad electrónica de hasta  $3.9 \text{ eV}$ , mientras que la naturaleza semi-cristalina del P3HT, comparada con polímeros más amorfos, es casi única ya que presenta una morfología apropiada para las heterouniones a granel a partir de una gama de disolventes y variadas condiciones de procesamiento [69].

### 4.3.2 Material aceptor

#### 4.3.2.1 PC<sub>61</sub>BM

Es el fullereno más común y menos costoso, respecto a su contraparte el PC<sub>71</sub>BM [70]. Es considerado un semiconductor orgánico tipo-n, presente en celdas solares orgánicas y utilizado comúnmente en celdas base P3HT [71]. Este presenta un HOMO de -6.1 eV y teniendo un LUMO de -3.7 eV obteniendo, por tanto, un E<sub>g</sub> estimado de 2.4 eV [68]. La representación esquemática de la molécula puede ser apreciada en la Figura 7.

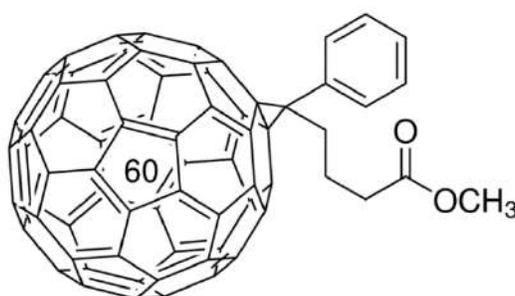


Figura 7. Representación de la molécula del polímero PC<sub>61</sub>BM (Sigma-Aldrich).

#### 4.3.2.2 PC<sub>71</sub>BM

El (6,6)-fenil C<sub>71</sub>-butirico ácido metil-ester es un fullereno utilizado como semiconductor orgánico tipo-n en celdas orgánicas [72]. Se presenta su estructura molecular en la Figura 8.

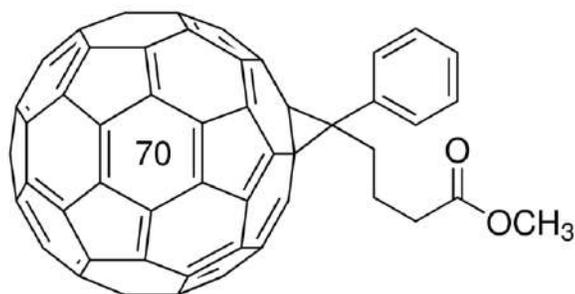


Figura 8. Representación de una molécula del polímero PC<sub>71</sub>BM (Sigma-Aldrich).

Este presenta un HOMO de -6.0 eV mientras que el LUMO se encuentra en -4.3 eV, calculándose un  $E_g$  de 1.7 eV [73], permitiendo usarse como material aceptador en OPV's base PTB7 [74]. Además, cuenta con una movilidad de electrones estimada de  $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aplicando un campo eléctrico de  $9 \times 10^4 \text{ V/cm}$  [75].

#### 4.4 CONTACTOS METÁLICOS

Los contactos son elaborados utilizando compuestos metálicos, normalmente cobre (Cu), aluminio (Al), plata (Ag) u oro (Au) [76]. La unión entre las capas transportadoras y los contactos metálicos, usados en la celda, debe propiciar un contacto óhmico. Un contacto óhmico puede obtenerse cuando la correcta selección del metal genera una diferencia de potencial suficientemente pequeña que permita transportar los portadores de carga a través del mismo con una mínima resistencia en ambas direcciones [77]. También se ha reportado que otra manera de conseguir un contacto de este tipo es mediante el efecto de tunelamiento en la interfaz (*tunneling junction*) que explica esencialmente cómo una partícula de baja energía atraviesa una barrera de potencial, con baja probabilidad de ocurrencia [78], [79].

En dispositivos orgánicos con capa activa de P3HT:PC<sub>61</sub>BM o PTB7:PC<sub>71</sub>BM es común que se utilicen contactos basados LiF/Al, Ca/Al, Ag o C-Au [77], [80]–[82].

#### 4.5 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Es un método electroquímico común para determinar los niveles “HOMO” y “LUMO”, en el cual la película semiconductor orgánica (P3HT o PC<sub>61</sub>BM en este trabajo) se polariza hasta la formación de una señal tipo Faraday en la dirección anódica para alcanzar la posición del HOMO o en dirección catódica en caso del LUMO [83], [84].

## 5. PRINCIPIOS BÁSICOS DEL FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA SOLAR

Para comprender cómo funciona una celda solar es necesario en primera instancia entender una celda solar como un sistema de niveles energéticos para comprender el viaje de los portadores de carga desde los polímeros donador-aceptor hasta los contactos. Posteriormente entender cómo se calcula la eficiencia solar, para finalmente introducir las variables que afectan dicha eficiencia de conversión energética.

### 5.1 UNA CELDA SOLAR ENTENDIDA COMO UN DIAGRAMA DE NIVELES ENERGÉTICOS

Cada capa en una celda solar se puede representar en función de la energía o nivel de excitación del material del cual está fabricado: HOMO, LUMO,  $E_g$  o Función de trabajo. Un ejemplo simplificado es el mostrado en la Figura 9.

Los fotones incidentes con energía superior que el  $E_g$  ( $E > E_g$ ) son absorbidos por la capa activa generando los excitones (par electrón-hueco), cuya energía de enlace se encuentra en el orden de 0.5 eV (o superior). Posteriormente, el excitón se disocian en un electrón y un hueco al alcanzar la interfaz donador:aceptor. Hasta hace algunos años se consideraba que para lograr dicha separación era necesaria una diferencia  $LUMO_{donadora} - LUMO_{ceptor}$  ( $\Delta LUMO$ ) entre el donador y el aceptor  $\geq 0.3$  eV, sin embargo, estudios recientes han mostrado que altas eficiencias pueden alcanzarse con un  $\Delta LUMO \leq 0.1$  eV. Finalmente, los portadores de carga separados viajan a través de las capas hasta llegar a los electrodos (el cátodo y el ánodo) donde son colectados obteniendo así una fotocorriente y un foto-voltaje. Cabe destacar que algunos autores mencionan que la máxima distancia de difusión (DL, por *diffusion length*) del excitón antes de que este se recombine es de 10 nm [28].

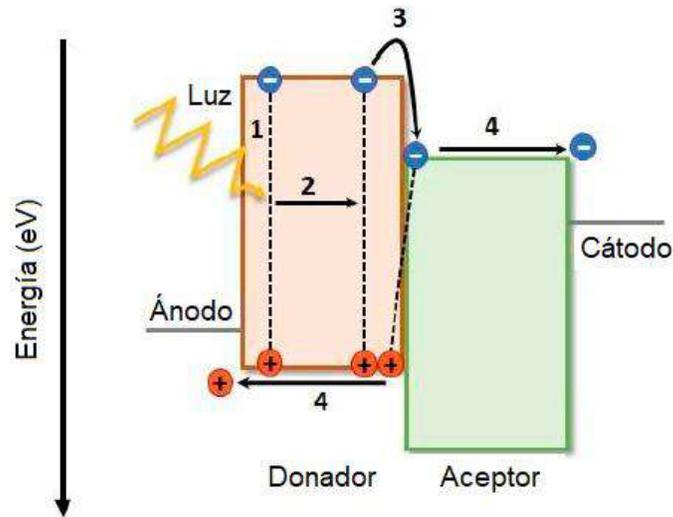


Figura 9. Representación esquemática de un diagrama de niveles energéticos [28].

## 5.2 CURVAS J-V Y CÁLCULO DE LA EFICIENCIA

La Eficiencia de Conversión Energética (“PCE”, por sus siglas del inglés “*power conversion efficiency*”) es el producto de tres figuras de mérito llamadas densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ , por sus siglas en inglés de *short-circuit current density*), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ , por sus siglas en inglés de *open-circuit voltage*) y el factor de llenado (FF, por sus siglas en inglés de *fill factor*) y dividido por la energía de radiación incidente ( $P_i$ , que en inglés es *incident power radiation*) [28]. La siguiente ecuación muestra dicho cálculo:

$$PCE = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_i}$$

Estas variables pueden ser fácilmente obtenidas de la curva J-V obtenida de la celda de interés mediante un simulador solar. La siguiente figura (Figura 10) muestra las curvas J-V obtenidas en condiciones sin luz ( $J_{osc}$ ) y en condiciones de luz ( $J_{luz}$ ). Se observa que el  $V_{oc}$  es el punto donde la curva J-V en condiciones de luz intersecta al eje X, mientras que la  $J_{sc}$  es el punto donde dicha curva intersecta al eje Y. Además, el factor de llenado es una relación entre el área obtenida por los puntos  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  y el área alcanzada por el máximo voltaje ( $V_{max}$ ) y la máxima densidad de corriente ( $J_{max}$ ) que se obtienen del punto máximo.

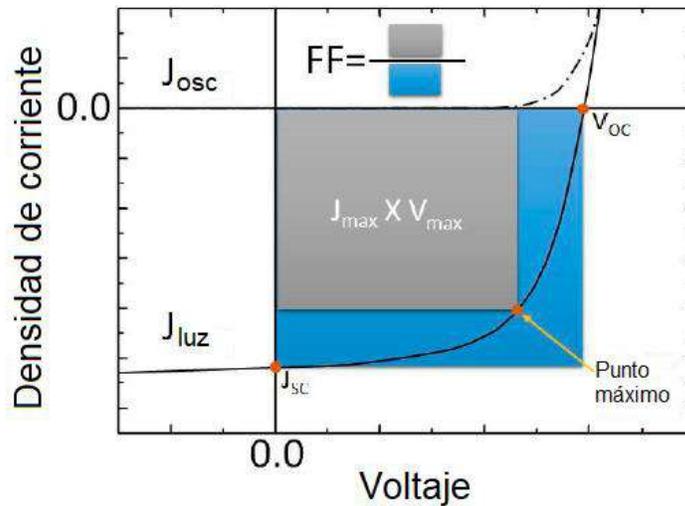


Figura 10. Representación de un juego de curvas J-V en condiciones de luminosidad ( $J_{luz}$ ) y en condiciones de oscuridad ( $J_{osc}$ ) [28].

### 5.3 UNA CELDA SOLAR ENTENDIDA COMO UN CIRCUITO ELÉCTRICO

Queda claro que para incrementar la eficiencia de conversión energética es explícitamente necesario mejorar las variables antes mencionadas. Para esto se debe entender ahora que a una celda solar se asocia un circuito eléctrico denominado “circuito eléctrico equivalente”, como el presente en la Figura 11.

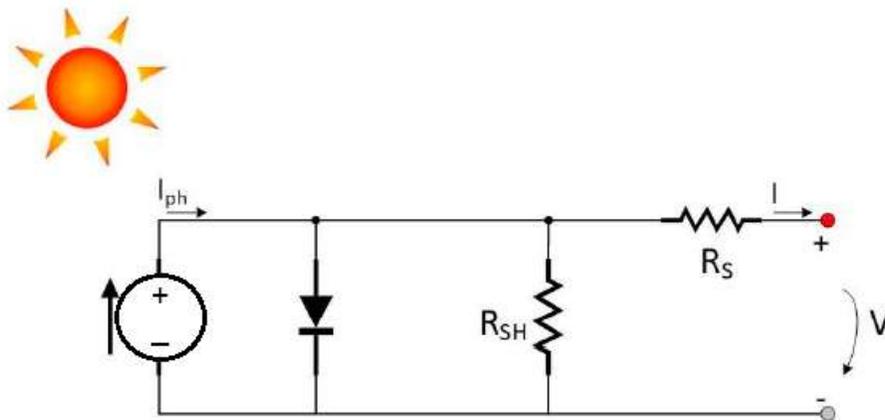


Figura 11. Representación esquemática de un “circuito eléctrico equivalente” de la celda solar [28].

En la Figura 11 es posible distinguir dos tipos de resistencias: la resistencia en serie ( $R_S$ ) y la resistencia en paralelo ( $R_{SH}$ ). La primera se origina principalmente en la capa activa, la resistencia proporcionada por los electrodos y la resistencia ocasionada por el contacto de las interfaces en el dispositivo. Entonces, el valor de dicha resistencia en serie determina dónde fluye principalmente la corriente (considerando el potencial en el cuarto cuadrante): al diodo si la resistencia en serie es alta o a la carga externa si la resistencia es baja. Por tanto, la condición ideal para una celda solar es que  $R_S \rightarrow 0$ .

La resistencia en paralelo puede originarse por defectos de fabricación o intrínsecos naturales e incluye pérdidas de corriente en las capas, en los límites de la celda, por diferencia de niveles energéticos que actúan como “trampas” o por recombinación de portadores. Esta resistencia divide la corriente en el circuito equivalente, por lo que idealmente  $R_{SH} \rightarrow \infty$ .

#### 5.4 VARIABLES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE UNA CELDA SOLAR

Tomando en consideración lo anterior, las variables que afectan directa o indirectamente tanto las propiedades eléctricas como la eficiencia final de los dispositivos solares son:

1. Espesor de la capa activa, ligados a la difusión del excitón y el decremento de la probabilidad de recombinación de los portadores de carga que impactan la resistencia en paralelo.
2. Espesor de las capas transportadoras y los contactos, cuya función es transportar de manera correcta con la mínima resistencia, impactando entonces en las resistencias en serie.
3. Correcta selección de los materiales, con lo cual se pretende armonizar los niveles energéticos con base a las especificaciones de una celda ideal ( $E > E_g$ ,  $\Delta LUMO \leq 0.1$  eV) para disminuir defectos en celdas que permitan que  $R_{SH} \rightarrow \infty$ .

4. Temperatura de tratamiento, puesto que en gran medida afecta el contacto en las interfaces, afectando la resistencia en serie.

#### 5.4.1 Espesor de la capa activa

Está demostrado que el desarrollo de dispositivos solares es fuertemente dependiente del espesor de la capa activa, cuyos espesores en celdas orgánicas con P3HT se encuentran en el intervalo de 75 nm a 250 nm, siendo este último valor el más usado [29], [30]. Sin embargo, un estudio mostró que, aunque teóricamente el mejor espesor es de 250 nm, el mejor experimentalmente es de 190 nm [30].

Se debe considerar que el excitón tiene una distancia de difusión de 4 a 10 nm en polímeros semiconductores, dentro de los cuales debe alcanzar la interfaz donador-aceptador para poder disociarse en un par electrón-hueco. Posteriormente, el campo eléctrico en el dispositivo, generado por la diferencia de funciones trabajo de los electrodos, atraen los electrones y los huecos al cátodo y al ánodo, respectivamente. Sin embargo, las bajas movilidades de los polímeros y el tiempo de vida útil y difusión de los portadores de carga, así como la posibilidad de recombinación de estos, limitan el espesor de la capa activa para que los portadores de carga alcancen sus respectivos electrodos. Debido a esto, las mejores eficiencias en celdas solares en heterounión reportan espesores de capa activa de 100 nm o menos [29], [85].

#### 5.4.2 Espesor de las capas transportadoras

Existen múltiples estudios y reportes sobre el espesor y la morfología de la capa activa, sin embargo, el estudio de estos aspectos en las capas transportadoras es limitado. Algunos estudios han mostrado que los espesores en la capa transportadora de huecos van desde los 2 nm hasta 15 nm, siendo 10 nm el valor con mejores resultados, mientras que la capa transportadora de electrones se deposita con espesores superiores a los 20 nm [85].

En realidad, el espesor de ambas capas se debería encontrar en función de la movilidad de los materiales usados, por lo que al usar una capa transportadora de electrones en conjunto con una transportadora de huecos el volumen total desplazado de portadores de carga debe ser equivalente entre huecos y electrones para minimizar las pérdidas por recombinación. Además, las capas transportadoras se encargan de separar los portadores y dirigirlos desde la capa activa hacia sus respectivos electrodos, disminuyendo la posibilidad de corto circuito y facilitando el flujo hacia el circuito externo [86].

#### 5.4.3 Selección de los materiales

La elección de los compuestos usados en la celda solar va enfocada principalmente a la compatibilidad de los niveles energéticos buscando tener las condiciones adecuadas que minimicen las pérdidas por recombinación de portadores y maximicen la creación y el flujo de los mismos hacia el circuito externo.

Se recordará que en la capa activa se busca obtener la mayor captación de fotones incrementando el intervalo de longitud de onda en la cual absorben los polímeros donador y aceptor, así como un  $\Delta$ LUMO que permita la disociación del excitón. En este caso se puede manipular el  $\Delta$ LUMO mediante la incorporación de nano-partículas o nanotubos de plata y oro con lo cual se ha demostrado en celdas base P3HT una eficiencia de hasta 4.85% [87]. En tanto, los niveles de la banda de valencia y de conducción de la CTH y la CTE, en caso de ser inorgánicos, deben estar en sintonía con el HOMO y el LUMO de la capa activa. Finalmente, con las funciones trabajo de los electrodos se deben crear contactos óhmicos que minimicen la resistencia al paso de los portadores de carga y por lo tanto maximicen el voltaje de salida del dispositivo.

#### 5.4.4 Temperatura de tratamiento

Es importante considerar la temperatura de tratamiento de cada capa, así como el tratamiento post-construcción de la celda. Cada celda recibe el debido tratamiento

de activación en función de las propiedades que se desean obtener de dicho material. En muchos casos se busca obtener una fase específica del material (anatasa para el  $\text{TiO}_2$  como CTE, por nombrar un ejemplo) o simplemente incrementar la cristalinidad del material y eliminar solventes residuales (tal es el caso de la capa activa orgánica de P3HT:PC<sub>61</sub>BM).

Un ejemplo es la construcción de las celdas con ITO/PEDOT:PSS y FTO/ $\text{TiO}_2$ . La primera es una celda convencional donde el ITO presenta estabilidad térmica por debajo de los 350 °C permitiendo que el PEDOT:PSS sea tratado en un amplio intervalo de temperatura, aunque normalmente este es tratado por debajo de los 180 °C debido a que en esta temperatura se inicia la degradación del polímero. Algo similar ocurre con el FTO y el  $\text{TiO}_2$  en la celda invertida: en este caso el  $\text{TiO}_2$  para alcanzar su fase anatasa es tratado térmicamente a 450 °C, por lo cual es conveniente usar FTO ya que es térmicamente estable a esta temperatura. Entonces, resulta evidente que usar ITO en celdas invertidas no es conveniente cuando la temperatura de la capa superior recibirá un tratamiento térmico mayor que 350 °C.

De este modo, la máxima temperatura de tratamiento que puedan recibir las capas posteriores queda limitada por la capa que la antecede. Además, se debe considerar que al realizar el proceso de activación de cada capa dicho proceso podría afectar la capa o el conjunto de capas subyacentes.

Finalmente, cuando el dispositivo está terminado se realiza un tratamiento post-construcción con lo cual se busca mejorar el contacto en las interfaces. La temperatura y el proceso que se utilice en el dispositivo deben considerar “el eslabón más débil” dentro de la celda, por lo que estos suelen ser condiciones inferiores a las usadas al construir la celda. Considerando esto, el tratamiento total a cada capa se puede definir como una sumatoria de las condiciones usadas en la capa más las condiciones usadas en capas posteriores y el tratamiento post-construcción.

## 6. HIPÓTESIS

El desacople entre los niveles energéticos de los polímeros donador-aceptor mediante la incorporación de GeS<sub>2</sub>, en adición del estudio de los procesos de activación de las celdas solares orgánicas base poli(3-hexiltiofeno) mejorará las propiedades eléctricas de los dispositivos, disminuyendo la resistencia en serie e incrementando la resistencia en paralelo, reduciendo las pérdidas de portadores de carga e incrementando la eficiencia de conversión energética.

## 7. OBJETIVOS

### 7.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto en la variación del desacople entre los niveles energéticos y los procesos de activación, así como las resistencias en serie y en paralelo para incrementar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

#### 7.1.1 Objetivos particulares

1. Encontrar las mejores condiciones de depósito y tratamiento térmico para la capa de poli [(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN) y la capa activa.
2. Encontrar las mejores condiciones de depósito y tratamiento térmico post-construcción de las celdas.
3. Determinar las resistencias en serie y en paralelo en las celdas variando el porcentaje de GeS<sub>2</sub> en la capa activa.
4. Determinar la estabilidad a través de un análisis de envejecimiento de los dispositivos construidos.
5. Desarrollar celdas de área grande mediante el diseño y metodología de depósito con base a las variables estudiadas.

## 8. MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se numeran los materiales y reactivos, los equipos necesarios para la investigación, así como la metodología a seguir para la elaboración y fabricación de películas delgadas y dispositivos solares.

### 8.1 Materiales y reactivos

#### Materiales

1. Agitadores magnéticos (10 mm x 3.5mm).
2. Micropipeta volumen variable 1-10 mL.
3. Micropipeta volumen variable 100 – 1000 mL.
4. Matraces bola.
5. Recirculador.
6. Mangueras.
7. Termómetro.
8. Vasos de precipitados.
9. Caja de guantes.
10. Sustratos de Vidrio.
11. Sustratos con vidrio conductor ITO.
12. Sustratos con vidrio conductor FTO.
13. Portaobjetos de vidrio Corning.
14. Celda electroquímica EuroCell Kit (Gamry)
15. Tubo de puente de electrodo de referencia (Gamry)
16. Electrodo auxiliar de platino.

#### Reactivos

Preparación de Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

1. Isopropóxido de titanio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Ti}$ ) (Sigma-Aldrich, 97%).
2. Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) (J.T. Baker, 99.8%).
3. Ácido fluorhídrico (HF) (J.T. Baker, 98.51%).

Preparación de la capa activa polimérica de P3HT:PC<sub>61</sub>BM.

4. Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S)<sub>n</sub> (Sigma-Aldrich).
5. 1,2-Diclorobenceno (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>).
6. [6,6]-Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (C<sub>72</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) (Ossila)
7. [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester (C<sub>82</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) (Ossila)

Otros reactivos.

8. Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate).
9. Óxido de molibdeno (Sigma-Aldrich, 99.5%).
10. Cable de aluminio (Al) (TED Pella, inc.).
11. Cable de plata (Ag) (Alfa Aesar, 99.9%).
12. Agua desionizada.
13. Agua destilada.
14. Mezcla crómica.
15. Otros reactivos.

Nanopartículas

16. Sulfuro de germanio (GeS<sub>2</sub>)
17. Sulfuro de antimonio (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)

Voltamperometría cíclica

18. Solución de Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.1 M (electrodo de referencia) (Sigma, Aldrich)
19. Tetrabutilamonio hexafluoruro de fostato (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) (Sigma, Aldrich)
20. Acetonitrilo anhidro (CH<sub>3</sub>CN) (Sigma, Aldrich)

## 8.2 Equipo

1. Plato caliente (Parrilla con control de temperatura y agitación magnética).
2. Mufla Felisa, Modelo: FE341, Temperatura: 1100 °C, Potencia: 1500 W, Voltaje: 220 V A.C, Frecuencia: 60 Hz.28.
3. Equipo de Spin-Coater, Ossila, de 0-12,000 RPM.

4. Balanza analítica.
5. Micro Raman DXR2, Thermoscientific.
6. Perfilómetro de superficie.
7. XRD Difractómetro de rayos X, Bruker D8.
8. Efecto Hall, Ecopia 2100.
9. Resistividad de cuatro puntas, Mitsubishi.
10. Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-vis), Thermoscientific S10.
11. Simulador solar, 94023<sup>a</sup>, AAA, Newport.
12. Eficiencia cuántica externa, QEPVSi-B, Newport.
13. Horno horizontal con atmósferas controladas y 16 rampas de calentamiento, Linderberg Blue.
14. Equipo Interface 1000 Potenciostato/Galvanostato/ZRA 3, Gamry Instruments.

### 8.3 Síntesis de los materiales

#### Preparación de mezcla crómica

1. Se coloca una parrilla con agitación magnética en la campana de extracción.
2. Se coloca sobre la parrilla un vaso de precipitados en “baño de hielo”.
3. Se coloca una barra de agitación magnética dentro del vaso de precipitados.
4. Se pesan 15 g de dicromato de potasio utilizando la balanza analítica.
5. Se vierte el dicromato de potasio en el vaso de precipitados y se agregan 300 mL de agua destilada.
6. Se hace agitar la solución y se enciende la campana de extracción.
7. Se agrega poco a poco  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 mL) cerciorándose no incrementar la temperatura de la solución y se mantenga fría para evitar precipitados.

#### Preparación de sustratos de vidrio (tipo *corning*)

1. Limpiar los sustratos con una esponja, jabón y agua.
2. Se colocan los sustratos en cajas/portaobjetos tipo coplin.
3. Se coloca mezcla crómica en las cajas con los sustratos de vidrio y se mantienen por 12 horas para sustratos tipo *corning*.
4. Después de cumplido el plazo se enjuagan los sustratos con agua destilada.
5. Se colocan en vasos de precipitados y se agrega una mezcla de ácido.
6. Se hace hervir sobre las parrillas por cuatro horas.
7. Finalizado el tiempo se espera el descenso de la temperatura.
8. Se lavan los sustratos con agua desionizada.
9. En caso de no usarse los sustratos se pueden guardar en un recipiente (preferentemente de vidrio) cerrado con una mezcla de etanol o metanol y agua desionizada.
10. Al finalizar se lavan los materiales utilizados y se colocan en su lugar correspondiente.

#### Preparación de sustratos con óxido conductor.

1. Se colocan los sustratos con agua y jabón en baño sónico por 15 minutos.
2. Posteriormente se enjugan y se colocan los sustratos en acetona en baño sónico por 15 minutos.
3. Después, se colocan los sustratos en etanol en baño sónico por 15 minutos.
4. Finalmente, se colocan los sustratos en etanol o metanol en un recipiente (preferentemente de vidrio) cerrado hasta su uso.
5. Al finalizar, se lavan los materiales utilizados y se colocan en su lugar correspondiente.

### Síntesis de TiO<sub>2</sub>

1. Usar caja de guantes con atmósfera inerte y humedad < 10%.
2. En dos vasos de precipitados se vierten 14.2 mL de etanol (por cada vaso). En uno se agregan 4 mL de C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>Ti. En el otro se vierten 17 mL de HF.
3. Agregar la mezcla con ácido a la mezcla del titanio agitando continuamente.
4. Colocar el sol-gel de TiO<sub>2</sub> en un vial.

### Preparación de solución de P3HT:PC<sub>61</sub>BM

1. Se meten los materiales a utilizar en la caja de guantes.
2. Posteriormente, se recircula para disminuir la humedad (<10%).
3. Se pesan 12.5 mg de P3HT y PC<sub>61</sub>BM (para una concentración 1:1).
4. Se vierte el P3HT en un vial y se agrega 1 mL de o-diclorobenceno.
5. Se agita la solución por 30 minutos.
6. Se vierte el PC<sub>61</sub>BM y se deja agitando.
7. Se sacan los materiales y se deja en agitación magnética la solución de P3HT:PC<sub>61</sub>BM hasta su uso.

### Preparación de solución de GeS<sub>2</sub>:P3HT:PC<sub>61</sub>BM

1. Se dispersan las nanopartículas de GeS<sub>2</sub> en 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 y 1.25 w% en 1 mL de o-diclorobenceno.
2. Se meten los materiales a utilizar en la caja de guantes.
3. Posteriormente, se recircula para disminuir la humedad (<10%).
4. Se pesan 12.5 mg de P3HT y PC<sub>61</sub>BM (para una concentración 1:1).
5. Se vierte el P3HT en un vial y se agrega 1 mL de o-diclorobenceno con nanopartículas de GeS<sub>2</sub>.
6. Se agita la solución por 30 minutos.
7. Se vierte el PC<sub>61</sub>BM y se deja agitando.
8. Se sacan los materiales y se deja en agitación magnética la solución de P3HT:PC<sub>61</sub>BM hasta su uso.

### Preparación de materiales para voltamperometría cíclica

1. Se prepara la solución de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  al 0.1 M en acetonitrilo.
2. Se preparan las soluciones de P3HT y  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  (sin mezclar) y se depositan acorde a la metodología descrita en “Depósito de películas de P3HT: $\text{PC}_{61}\text{BM}$ ” de la sección “depósito de películas”
3. Se vierte solución de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  0.1 M en el Tubo de puente de electrodo de referencia.
4. Se agrega la solución de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  al 0.1 M en la celda electroquímica EuroCell Kit y se colocan los electrodos de referencia (Tubo de puente de electrodo de referencia con la solución de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  y el electrodo auxiliar de platino).
5. Se coloca en el lugar respectivo la muestra con P3HT o  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ , según sea el caso.
6. Se realiza las mediciones de voltamperometría cíclica utilizando una velocidad de escaneo de 50 mV/s.

### 8.4 Depósito de películas

Para depositar las películas en estudio, de manera individual o para su uso en celda, se utilizaron como guía los procedimientos descritos a continuación:

#### Depósito de películas de PEDOT:PSS

Este polímero se deposita utilizando recubrimiento por centrifugación (spin-coater) (Gogolin et al., 2016; [89] a diferentes velocidades, para obtener espesores de entre 10 nm y 40 nm. En literatura se recomienda depositar este a 5,000 RPM por 60 segundos (Wu et al., 2014; Zhao and Alford, 2018). Posteriormente se realiza tratamiento térmico a 120 °C [92] por 20 minutos [88], [93], [94]. Dicho tratamiento térmico puede ser realizado en atmósfera abierta [95] o en atmósfera inerte de nitrógeno [96]. Finalmente se dejan enfriar los sustratos.

### Depósito de películas de MoO<sub>3</sub>

La película es crecida utilizando “Depósito Físico de Vapor” (“PVD”, por sus siglas en inglés de “*Physical Vapor Deposition*”) [97]. Se coloca el MoO<sub>3</sub> en el crisol de la cámara del evaporador. El porta sustratos es colocado de 20 cm del crisol. Se enciende el sistema de vacío hasta alcanzar una presión cercana o inferior a  $8 \times 10^{-5}$  mbar. A esta presión se aplican 100 Amp y se mantiene por 6 minutos. Posteriormente se deja enfriar por 15 minutos antes de purgar el vacío generado. Finalmente, los sustratos con el depósito se sacan de la cámara del evaporador.

### Depósito de películas de TiO<sub>2</sub>

Utilizando recubrimiento por centrifugación [98] se depositan las películas delgadas a diferentes revoluciones (para obtener el espesor deseado) por 60 segundos. Posteriormente, los sustratos son colocados en mufla, en la cual se realiza tratamiento térmico a 450-550°C (Hussin et al., 2018; Ishwara, 2017b) por 1 hora.

### Depósito de películas de PFN

Utilizando recubrimiento por centrifugación las películas delgadas pueden ser depositadas a diferentes revoluciones (para obtener el espesor deseado) por 60 segundos. Posteriormente, los sustratos son colocados sobre un plato caliente, en el cual se realiza tratamiento térmico, desde 80 °C hasta 120 °C, por un tiempo que puede ir desde los 5 min hasta los 20 min.

### Depósito de películas de P3HT:PC<sub>61</sub>BM

Se colocan los materiales y reactivos a utilizar en caja de guantes, la cual es sellada posterior a esto. La solución de 25 mg/mL en diclorobenceno [100] es depositada utilizando recubrimiento por centrifugación a 500-600 RPM por 60 segundos [91] para obtener un espesor ~250 nm [101] (y cuyo espesor puede variar si se desea cambiando las RPM, tiempo y temperatura de tratamiento

térmico), después de lo cual son dejadas secar lentamente. Paso seguido, es normal realizar tratamiento térmico a 110°C durante 10 minutos [102]. Finalmente se dejan enfriar.

#### Depósito de contactos metálicos

Las capas de Al, Ag y Au son crecidas utilizando el depósito físico de vapor (*PVD*). Se coloca el material a depositar en el crisol de la cámara del evaporador. El porta sustratos es colocado a 20 cm del crisol. A los sustratos, con capas depositadas previamente, se les coloca una máscara con diámetro nominal de 1 mm. Se enciende el sistema de vacío hasta alcanzar una presión cercana a  $8 \times 10^{-5}$  mbar. A esta presión se aplican 120 Amp y se mantiene por 6 minutos. Finalmente, los sustratos con el depósito se sacan de la cámara del evaporador.

#### Construcción de celdas

En la Tabla 1 se detallan los valores “límite inferior” y “límite superior” para el espesor, temperatura de tratamiento térmico y tiempo de tratamiento de cada capa individualmente así como del proceso post-construcción con base a la literatura consultada y trabajos previos (TP). Dichos valores fueron utilizados como una guía para realizar las variaciones pertinentes durante el estudio y desarrollo de los dispositivos construidos en este trabajo.

La construcción de una celda solar se detalla a continuación:

1. Se limpia el sustrato de FTO de acuerdo al proceso descrito en “Preparación de sustratos con óxido conductor” de la sección “síntesis de los materiales” de la metodología.
2. Posteriormente, los sustratos de FTO son recubiertos de la CTE utilizando el procedimiento descrito en “Depósito de películas de TiO<sub>2</sub>” o “Depósito de películas de PFN” de la sección “depósito de películas”. En caso de que el dispositivo cuente con una DCTE se realiza inicialmente

el proceso descrito en “Depósito de películas de TiO<sub>2</sub>” y a continuación el proceso descrito en “Depósito de películas de PFN”.

3. Se deposita la capa activa siguiendo el procedimiento descrito en “Depósito de películas de P3HT:PC<sub>61</sub>BM” de la sección “depósito de películas”
4. Por último, se depositan los contactos metálicos siguiendo el proceso que puede ser consultado en “Depósito de contactos metálicos” de la sección “depósito de películas”.

*Tabla 1. Límites inferior y superior de los parámetros en estudio de las capas presentes en las celdas solares a construir.*

Construcción	Capa	Parámetro	Valor		Referencias
			Lim. Inferior	Lim. Superior	
In- construcción	Capa activa	Espesor	90 nm	250 nm	TP, [100], [101]
		Temperatura	100 °C	150 °C	[103], [102], [104]
		Tiempo	10 min	30 min	[102], [104]
	CTH	Espesor	5 nm	40 nm	TP, [91], [90]
		Temperatura	-	-	[93], [88], [92]
		Tiempo	-	-	[88], [93], [105]
	CTE	Espesor	40 nm	70 nm	TP, [98]
		Temperatura	-	-	[98], [99], [106]
		Tiempo	-	-	[98], [99], [106]
	Contactos	Espesor	80 nm	120 nm	[47], [81], [82]
Post- construcción	Dispositivo	Temperatura	70 °C	150 °C	TP, [92], [107]
		Tiempo	5 s	30 min	[92], [107]

5. TP: Trabajos previos.

Cabe destacar que los espesores, tiempos y temperaturas de tratamiento de la CTE y de la capa activa se variaron para cumplir con los objetivos específicos planteados y que se encuentran explicados en la sección “Desarrollo de los objetivos”.

#### 8.4.1 Estructura de celdas desarrolladas:

Las celdas desarrolladas durante la investigación son enumeradas a continuación, las cuales son variaciones de la celda base (enumerada con el 1) y que presenta modificación en la adición de una doble capa transportadora de electrones (DCTE), mientras que en algunos casos se optó por incluir nanopartículas (sulfuro de germanio y sulfuro de antimonio).

1. “FTO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag”
2. “FTO/TiO<sub>2</sub>/PFN/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag”
3. “FTO/TiO<sub>2</sub>/PFN/ P3HT:PC<sub>61</sub>BM:GeS<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/Ag”
4. “FTO/TiO<sub>2</sub>/PFN/ P3HT:PC<sub>61</sub>BM:Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>/Ag”

#### 8.4.2 Propuesta de dispositivo

Desarrollar una configuración que permita interconectar las celdas en un dispositivo con las menores pérdidas de energía combinando área efectiva de la celda y forma geométrica. Además se plantea realizar un prototipo de celda de 5x5 cm.

#### 8.5 Caracterización de los materiales

Los materiales depositados en películas delgadas, así como los dispositivos solares fabricados, dependiendo su naturaleza y la información necesaria, podrán ser caracterizados mediante:

1. Materiales/capas delgadas
  - a. Perfilometría,
  - b. Espectroscopía UV-Vis,
  - c. Resistividad por cuatro puntas,
  - d. Efecto Hall,
  - e. Espectroscopía Raman,

- f. Difracción de Rayos X, y
- g. AFM.

2. Dispositivos solares

- a. Simulador solar, y
- b. Simulador de eficiencia cuántica.

8.5.1 Evaluación de los materiales

Mediante las técnicas utilizadas y la caracterización se puede definir las variables a evaluar en cada caso, evaluando lo siguiente:

1. Materiales/capas delgadas

- a. Espesores,
- b. Estructuras cristalinas,
- c. Concentración de portadores,
- d. Resistividades,
- e. Movilidades,
- f. Anchos de banda prohibida, y
- g. Morfología
- h. HOMO y LUMO

2. Dispositivos solares

- a. Propiedades eléctricas,
  - i. Voltaje de circuito abierto,
  - ii. Densidad de corriente de corto circuito
  - iii. Factor de llenado,
  - iv. Eficiencia solar,
  - v. Eficiencia cuántica,
  - vi. Estimación de resistencias en serie, y
  - vii. Estimación de resistencias en paralelo

## 8.6 Desarrollo de los objetivos

Para abordar el primer objetivo se realizó la variación del tiempo (desde 5 s hasta 15 min) y la temperatura de tratamiento (desde 80 °C hasta 120 °C) así como el espesor (mediante el cambio de las revoluciones por minuto desde 500 RPM hasta 1000 RPM) de la capa activa durante su depósito. Además se hicieron variaciones de la atmósfera de tratamiento utilizando una atmósfera de inerte de nitrógeno o a condiciones de atmósfera abierta. Posteriormente, se cambió la CTE de TiO<sub>2</sub> por una capa de PFN y finalmente se utilizaron ambas capas como una DCTE evaluando la eficiencia solar de las mismas. La capa de PFN tuvo variaciones de velocidad de depósito (desde 1100 RPM hasta 4500 RPM), temperatura (desde 80 °C hasta 120 °C) y tiempo (desde 5 min hasta 20 min) de tratamiento.

El segundo objetivo fue determinar la factibilidad de realizar tratamiento térmico después de la construcción de la celda solar. Para esto se realizó la variación tanto de la temperatura de tratamiento (con y sin tratamiento) como del tiempo de duración (desde 10 s hasta 15 min) de dicho tratamiento. Como celda base se utilizó la celda solar sin tratamiento después de ser construida. En cada caso el criterio de selección fue determinar las celdas con una mayor eficiencia de conversión energética respecto al resto.

El tercer objetivo fue abordado, primero, adicionando nanopartículas de sulfuro de germanio y sulfuro de antimonio a la capa activa variando el porcentaje de nanopartículas desde 0.00% hasta 1.25% en peso. Además de esto, se evaluó el cambio en las  $R_s$  y  $R_{SH}$  de las celdas solares con las variaciones realizadas y su influencia en la eficiencia.

En el cuarto objetivo se tomaron celdas con las mejores condiciones encontradas y se programó una medición de la eficiencia solar con ciertos intervalos de tiempo (en días) para observar el comportamiento de la eficiencia de conversión energética respecto al tiempo. Dichas mediciones se realizaron dentro de un tiempo de 50 días posteriores a su construcción. Después de cada medición las

celdas solares fueron puestas bajo resguardo en vacío y a temperatura ambiente en un lugar oscuro.

Para cumplir el quinto objetivo se realizaron celdas con diferentes áreas efectivas, desde  $0.03 \text{ cm}^2$  hasta  $25 \text{ cm}^2$ , además de realizar módulos con áreas hasta de  $25 \text{ cm}^2$  observando la variación de la eficiencia y las resistencias en serie y en paralelo respecto al área efectiva de la celda o los módulos solares.

#### 8.7 Infraestructura disponible para la realización del proyecto

El proyecto se realizó principalmente en el “Laboratorio de materiales avanzados” perteneciente a la facultad de Química, ubicada en la Universidad Autónoma de Querétaro, Campus Cerro de las Campanas en Santiago de Querétaro, Querétaro, el cual cuenta con los reactivos, materiales, instrumentos y equipo necesario para llevar a cabo de manera satisfactoria dicha investigación.

## **9. CONSIDERACIONES ÉTICAS DEL PROYECTO**

Antes de iniciar la experimentación y elaboración y síntesis de materiales, así como el depósito de los mismos para su caracterización y fabricación de los dispositivos solares y el uso del equipo para tal finalidad se atendieron las indicaciones de buen uso de las instalaciones de laboratorio.

Esto es:

1. Atendiendo y respetando las reglas internas del laboratorio,
2. Portando el equipo de protección personal correspondiente a laboratorio (bata blanca, guantes, zapato cerrado, etc),
3. Utilizando de manera adecuada el equipo de laboratorio conforme a los instructivos de uso y cuidado correspondientes,
4. Manipulando correctamente el material de laboratorio y usándolo para los fines que fue hecho,
5. Tratando los reactivos con el cuidado respectivo de acuerdo a especificaciones del fabricante, de la literatura y experiencia adquirida por los involucrados en experimentaciones pasadas, y
6. Considerando la salud e integridad, así como el respeto y tolerancia de todo aquel que use las instalaciones, equipos, materiales y reactivos, así como de uno mismo.

## 10. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 10.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS TRANSPORTADORAS Y LA CAPA ACTIVA.

#### 10.1.1 Mediciones UV-Vis

En la Figura 12 a) se encuentran los espectros de absorbancia de las películas P3HT:PC<sub>61</sub>BM, P3HT y PC<sub>61</sub>BM. Se puede observar que el P3HT tiene un intervalo de absorbancia de 350 a 650 nm, aproximadamente, y corresponde a la transición electrónica  $\pi$ - $\pi^*$  del polímero, mientras que el PC<sub>61</sub>BM exhibe un rango de absorbancia de 300 a 400 nm, aproximadamente. En consecuencia, es fácil demostrar que la película compuesta por la mezcla de ambos polímeros (P3HT:PC<sub>61</sub>BM) presenta un intervalo de absorbancia de 300 a 650 nm, aproximadamente [27], [68]. En la Figura 12 b) se encuentran los espectros de transmisión de películas de TiO<sub>2</sub>, PFN y TiO<sub>2</sub>/PFN. La transmisión de la película de TiO<sub>2</sub> parte de los 300 nm, aproximadamente, y va desde el 60% (a 40 nm de longitud de onda) hasta más del 95% (alcanzando los 410 nm de longitud de onda). PFN tiene un espectro de transmisión del 60 % (cerca de 400 nm) a más del 95 % (después de 430 nm) y tiene un rango de absorbancia de 300 nm a 430 nm, en el que el punto máximo de absorbancia está cerca de los 400 nm. Se midió la transmisión de TiO<sub>2</sub>/PFN para ver la influencia de la transmisión de la capa polimérica de PFN sobre la transmisión del TiO<sub>2</sub>. El espectro de transmisión de TiO<sub>2</sub> muestra un cambio en el intervalo de transmisión habitual debido al intervalo de absorbancia de PFN de 300 a 430 nm observado en investigaciones anteriores [14]. Como ejemplo, a 400 nm, solo el 62 % de la radiación incidente llega a la capa de TiO<sub>2</sub> y, dado que la capa de TiO<sub>2</sub> transmite solo el 95 % en este punto, solo alrededor del 59 % de la radiación incidente llega a la capa activa. Aunque aparentemente parece un problema que solo el 59% se transmite a 400 nm de longitud de onda, si nos fijamos bien, es justo cerca de esta longitud de onda donde hay menos absorción de la capa activa de P3HT:PC<sub>61</sub>BM, y no debería afectar negativamente el PCE y aumentando el PCE debido a las propiedades del PFN en la celda.

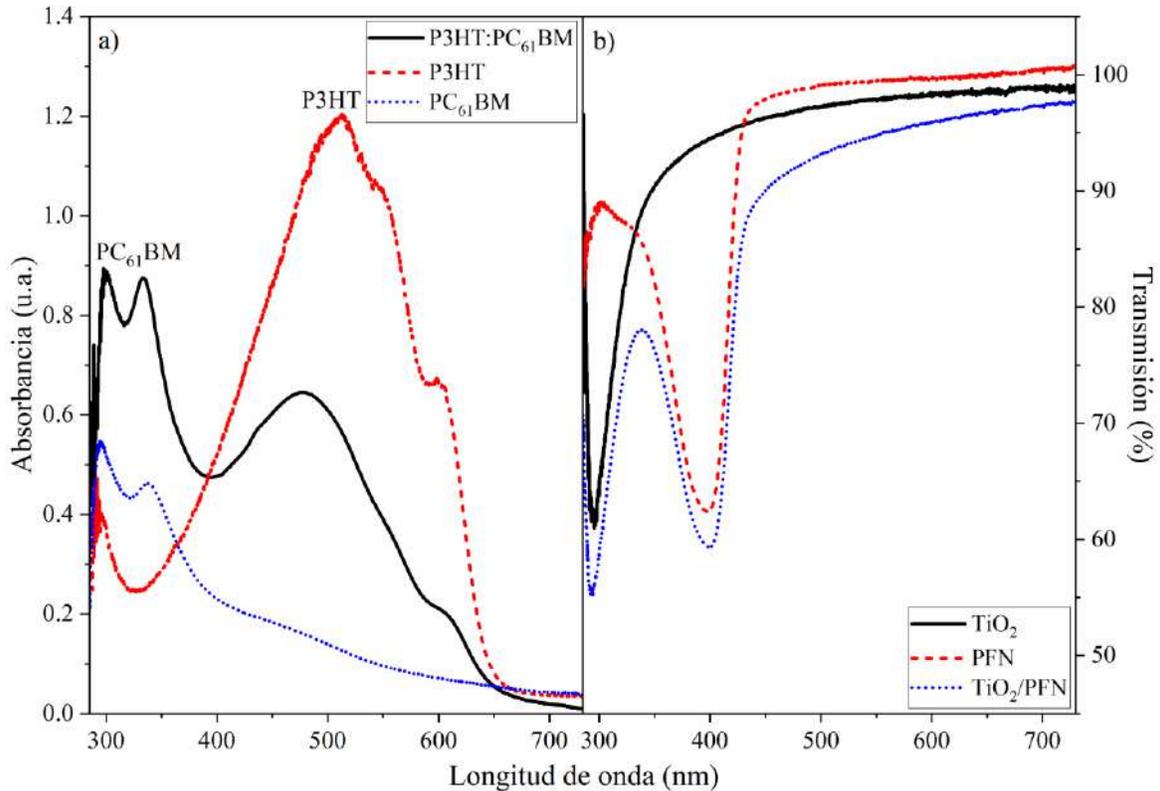


Figura 12. Espectros de a) absorción de P3HT:PC<sub>61</sub>BM, P3HT y PC<sub>61</sub>BM y b) transmisión de TiO<sub>2</sub>, PFN y TiO<sub>2</sub>/PFN.

La Figura 13 muestra los diagramas de Tauc de a) banda prohibida indirecta y b) directa de películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/PFN. En la Figura 3 a) podemos ver una banda prohibida indirecta ( $E_g$ ) de 3.32 eV para la película de TiO<sub>2</sub>, que es la banda prohibida indirecta encontrada por los investigadores para este material [14], [65]. Además, la Figura 13 a) muestra el gráfico TiO<sub>2</sub>/PFN, donde podemos ver un pliegue causado por el rango de absorbancia del PFN. Utilizando la pendiente correspondiente al TiO<sub>2</sub> es posible calcular una banda prohibida indirecta de 3.13 eV. Por otro lado, la Figura 13 b) muestra la banda prohibida directa de 3.90 eV y 3.84 eV para películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/PFN, respectivamente. Considerando que  $E_g$  como la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre, posiblemente la energía requerida para transportar electrones entre estas capas se vio disminuida [14]. Es importante señalar que no es posible tener una estimación correcta de los niveles de energía, la brecha de

banda o la función de trabajo de los polímeros utilizando el método de diagrama de Tauc.

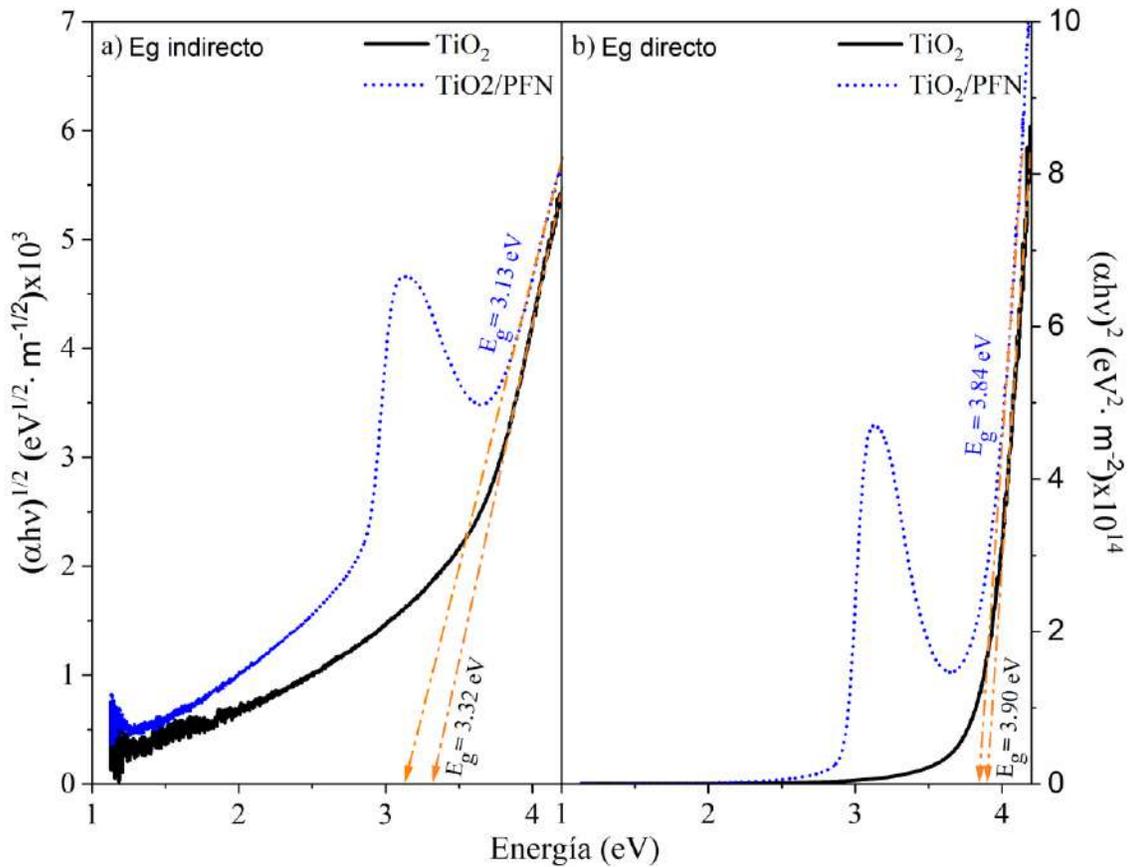


Figura 13. Gráficos de Tauc de a) ancho de banda indirecto y b) ancho de banda directo de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{PFN}$ .

El  $\text{GeS}_2$  se reporta con una banda prohibida oscilante de 2.265 eV (monoclínica), 2.599 eV (tetragonal) y 2.8-3.4 eV (ortorrómbica), pero se ha encontrado experimentalmente una banda prohibida óptica de 2.45 eV a 3.71 eV [23–25]. Se puede observar en la Figura 14 que la capa de P3HT:PC<sub>61</sub>BM al 0.0wt% presenta mayor absorción (alcanzando valores superiores a 0.45) que el conjunto de curvas de la capa activa con adición de  $\text{GeS}_2$  (que son cercanas a 0.35). La absorción óptica se puede atribuir al hecho de que se considera que los sulfuros tienen una baja absorción en comparación con los polímeros, pero los sulfuros pueden absorber una mayor parte del espectro solar [111]. Las curvas de las películas de

P3HT:PC<sub>61</sub>BM con GeS<sub>2</sub> son todas muy similares entre sí, excepto la curva con 1.25% en peso de GeS<sub>2</sub> incorporado, ya que presenta una absorción ligeramente superior a las demás; sin embargo, la diferencia no es significativa como para atribuirla a una variación en el porcentaje de azufre incorporado.

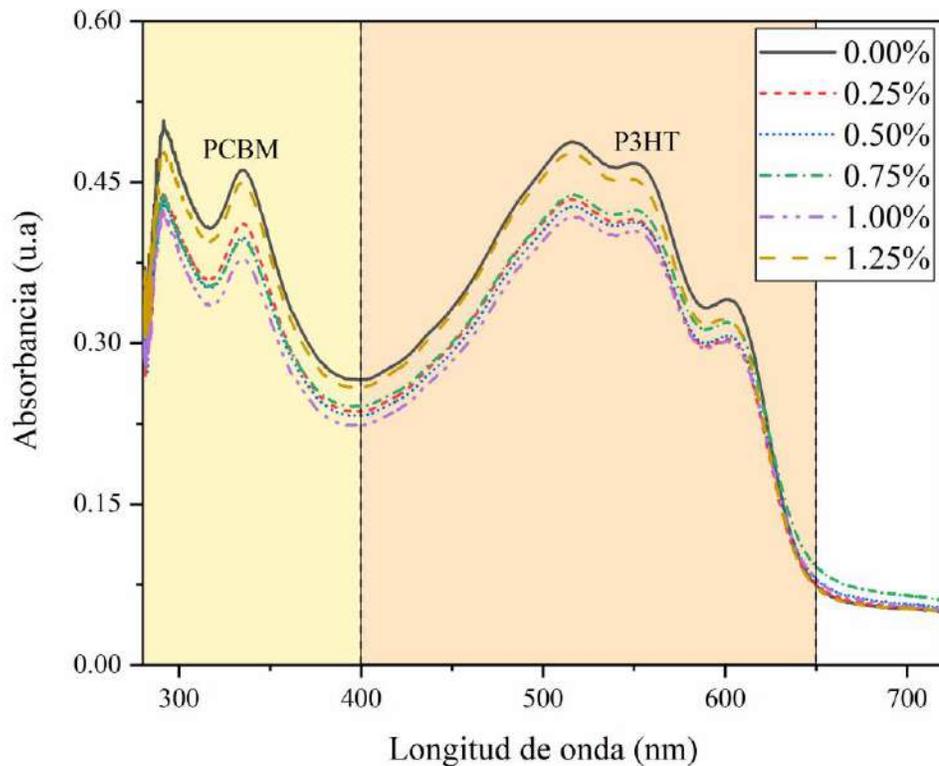


Figura 14. Espectros de absorción del P3HT:PC<sub>61</sub>BM con la incorporación de GeS<sub>2</sub>.

#### 10.1.2 Mediciones Raman

Los espectros Raman de las películas de TiO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub> se muestran en la Figura 15. La muestra de TiO<sub>2</sub> mostró modos de vibración a 138 cm<sup>-1</sup>, 191 cm<sup>-1</sup>, 392 cm<sup>-1</sup>, 509 cm<sup>-1</sup> y 632 cm<sup>-1</sup>, atribuidos a Ti-O enlace [112]. La película de MoO<sub>3</sub> mostró los modos característicos a 242 cm<sup>-1</sup>, 283 cm<sup>-1</sup>, 336 cm<sup>-1</sup>, 373 cm<sup>-1</sup>, 664 cm<sup>-1</sup>, 815 cm<sup>-1</sup>, 958 cm<sup>-1</sup> y 991 cm<sup>-1</sup>, atribuidos a la unión y modos de estiramiento de Mo-O<sub>3</sub>. Además, el pico se obtuvo a 552 cm<sup>-1</sup> y 1090 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a los sustratos de vidrio [113]. Además, la mezcla P3HT:PC<sub>61</sub>BM mostró un pico a 731

$\text{cm}^{-1}$ ,  $1386 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1449 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1469 \text{ cm}^{-1}$  y  $2889 \text{ cm}^{-1}$  [114], [115]. El modo vibratorio observado a  $731 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación vibratoria del enlace molecular C-S-C [114], y el pico a  $1386 \text{ cm}^{-1}$  representa el enlace C-C de la estructura principal [115]. Además, los modos de vibración a  $1449 \text{ cm}^{-1}$  y  $1469 \text{ cm}^{-1}$  están relacionados con el enlace C=C en cadenas agregadas y no agregadas del anillo de tiofeno P3HT [114]–[116]. Finalmente, el modo vibratorio observado a  $2889 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-H [115].

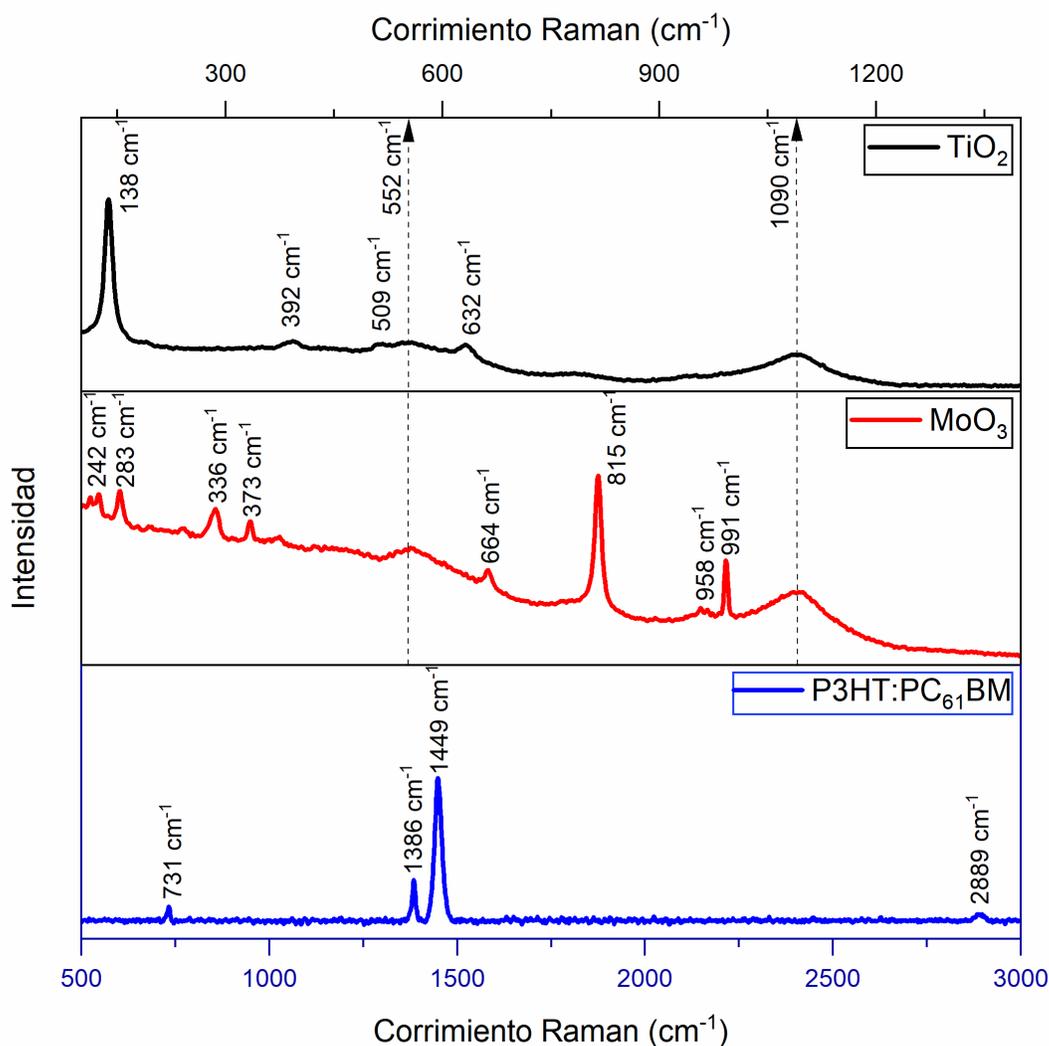


Figura 15.. Espectros Raman de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{P3HT:PC}_{61}\text{BM}$ .

El espectro Raman del GeS<sub>2</sub> (polvo) se muestra en la Figura 16. La muestra de GeS<sub>2</sub> mostró modos de vibración en 87.04 cm<sup>-1</sup>, 105.85 cm<sup>-1</sup>, 201.78 cm<sup>-1</sup>, 229.99 cm<sup>-1</sup> y 255.98 cm<sup>-1</sup>. Los modos vibratorios a 201.78 cm<sup>-1</sup>, 229.99 cm<sup>-1</sup> y 255.98 cm<sup>-1</sup> podrían atribuirse a un modo de cortante en el plano B<sub>3g</sub>, un modo de compresión B<sub>2g</sub> (superpuesto con el modo en el plano A<sub>1g</sub>) y un modo en el plano A<sub>1g</sub>. modo de corte plano A<sub>1g</sub>, respectivamente [26–27]. Los modos de vibración en 87.04 cm<sup>-1</sup> y 105.85 cm<sup>-1</sup> en la región de frecuencia más baja se asignan al modo A<sub>1</sub> y al modo de flexión E<sub>2</sub> que están relacionados con el S [27–28].

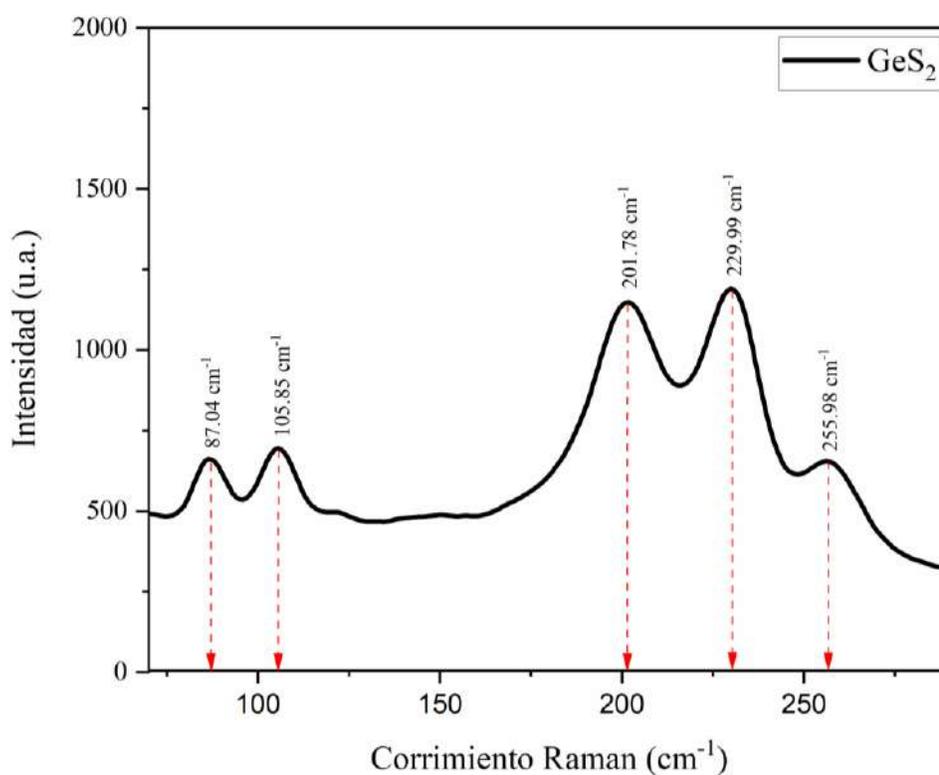


Figura 16. Espectros Raman de las nanopartículas de GeS<sub>2</sub>.

La Figura 17 muestra el espectro Raman de la mezcla P3HT:PC<sub>61</sub>BM y las mezclas P3HT:PC<sub>61</sub>BM:GeS<sub>2</sub> con variación en la composición del porcentaje de GeS<sub>2</sub>. La muestra P3HT:PC<sub>61</sub>BM exhibió modos de vibración a 731 cm<sup>-1</sup>, 1386 cm<sup>-1</sup>, 1449 cm<sup>-1</sup>, 1469 cm<sup>-1</sup> y 2889 cm<sup>-1</sup> [29–30]. El modo vibratorio a 731 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la deformación vibratoria del enlace molecular C-S-C de los anillos de tiofeno del P3HT [114] y el modo vibratorio a 1386 cm<sup>-1</sup> representa el enlace de la

estructura principal C-C [115]. Los modos de vibración en  $1449\text{ cm}^{-1}$  y  $1469\text{ cm}^{-1}$  representan el enlace C=C en cadenas agregadas y no agregadas del anillo de tiofeno P3HT, respectivamente [29–31]. Además, el modo de vibración observado en  $2889\text{ cm}^{-1}$  se debe al enlace C-H [115]. Todos los modos vibratorios mencionados se localizaron en cada muestra Raman. Cabe mencionar que  $\text{GeS}_2$  no presenta modos vibracionales en estos resultados Raman debido a que su porcentaje en comparación con el polímero es pequeño. Sin embargo, el aporte de  $\text{GeS}_2$  se observa en la intensidad del espectro Raman ya que, al aumentar el porcentaje de sulfuro de germanio, disminuye la intensidad Raman. Conociendo que los compuestos sulfurados tienen cierto efecto de fluorescencia, por lo que el aumento de este compuesto en la mezcla aumenta su fluorescencia, ocultando y disminuyendo la intensidad Raman de los modos vibracionales de los polímeros [32–33]. De hecho, la intensidad más alta del espectro se muestra cuando no se añade  $\text{GeS}_2$  a la mezcla de polímeros, mientras que la intensidad más baja se obtiene cuando se añade un 1.25 % en peso de  $\text{GeS}_2$  a la capa activa.

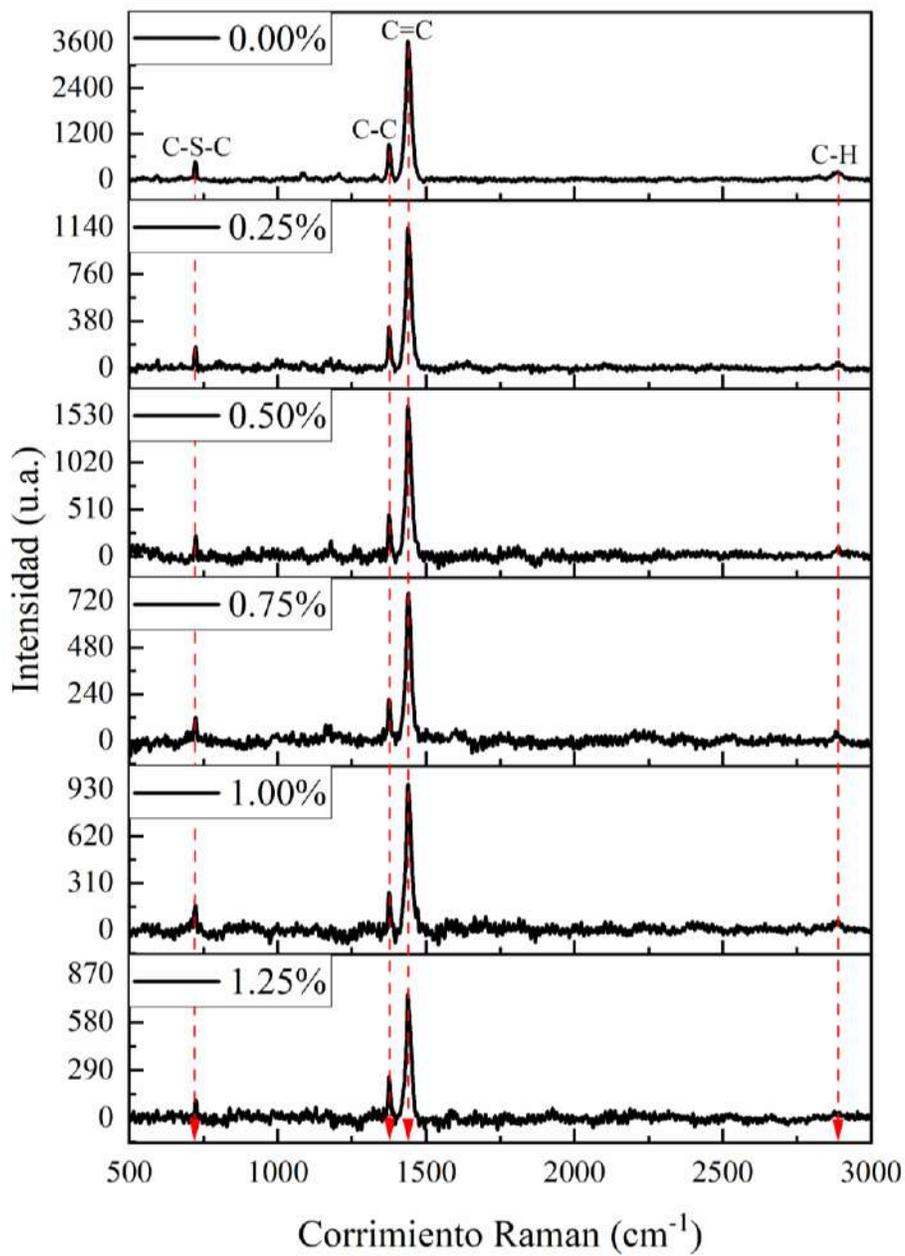


Figura 17. Espectros Raman de las capas de  $\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}$  con incorporación de  $\text{GeS}_2$  en diferentes porcentajes.

### 10.1.3 Mediciones XRD

Los difractogramas de rayos X (XRD) del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MoO}_3$  se muestran en la Figura 18. De acuerdo con la tarjeta JCPDS no. 21-1272, se observa la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  en los planos de difracción (101), (004), (200), (105), (204), (116) y (115), los cuales son perfectamente observados a  $25.2^\circ$ ,  $37.7^\circ$ ,  $47.7^\circ$ ,  $53.9^\circ$ ,  $62.4^\circ$ ,  $68.7^\circ$  y  $74.8^\circ$ , respectivamente [122]. Además, es importante señalar que el plano preferencial de la muestra corresponde al plano (101) debido al sistema cristalino tetragonal (clase ditetragonal piramidal), cuyo carácter de pirámide alargada le otorgó su nombre (“*estirado*” del griego *ana* y “*alargamiento*” del griego *anatisis*) [123]. Mientras tanto, según la tarjeta JCPDS no. 21-0569, se muestra la fase hexagonal amorfa de  $\text{MoO}_3$  (h- $\text{MoO}_3$ ) en los planos de difracción (210), (300), (220), (310), (320), (410), (008), (218), (424) y (524), los cuales son observados en  $24.0^\circ$ ,  $29.3^\circ$ ,  $33.1^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $41.2^\circ$ ,  $44.5^\circ$ ,  $49.4^\circ$ ,  $56.5^\circ$ ,  $59.9^\circ$  y  $69.7^\circ$ , respectivamente [124], [125]. En este caso el plano preferencial fue el (300), que corresponde al arreglo que se forma cerca del sustrato, observándose el resto de las señales de difracción con menor intensidad debido a su carácter amorfo.

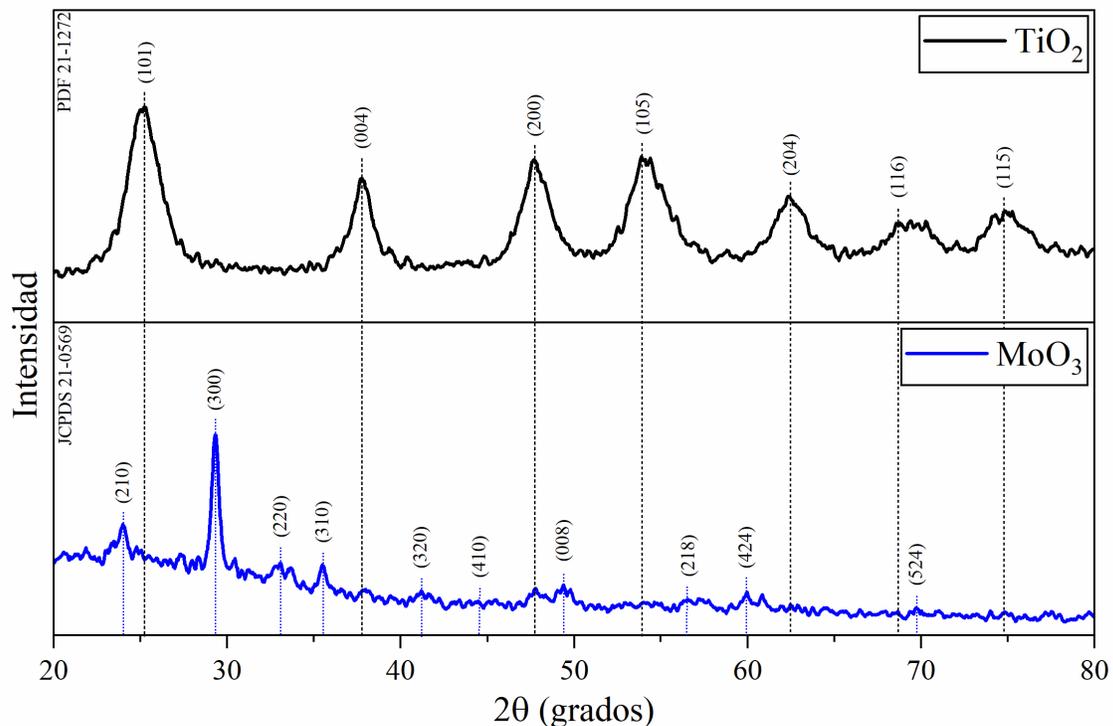


Figura 18. Difractograma de Rayos X de las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MoO}_3$ .

#### 10.1.4 Mediciones AFM

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de a) películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , b) PFN, c) P3HT:PC<sub>61</sub>BM y d)  $\text{MoO}_3$  se encuentran en la Figura 19. La muestra de  $\text{TiO}_2$  muestra una excelente homogeneidad (los granos se distribuyen uniformemente), con una rugosidad media calculada ( $R_a$ ) de 1.46 nm y una rugosidad cuadrática media ( $R_{ms}$ ) de 1.87 nm, que se considera un valor excelente como CTE, ya que la baja rugosidad permite un depósito homogéneo de las capas posteriores. La muestra PFN muestra una excelente homogeneidad con una  $R_a$  de 2.1 nm y una  $R_{ms}$  de 2.7 nm, lo que es bueno como capa transportadora y permite un correcto depósito de la capa activa sobre esta. La muestra P3HT:PC<sub>61</sub>BM presenta una baja uniformidad, probablemente debido a la baja velocidad a la que se depositó para obtener un espesor de 250 nm, lo que se observa en la  $R_a$  de 4.28 nm y la  $R_{ms}$  de 5.61 nm. Aunque la rugosidad se consideraría relativamente alta, depositar la CTH por PVD permite un depósito uniforme sobre la capa activa. Finalmente, la muestra de  $\text{MoO}_3$  presenta una excelente distribución con muy baja rugosidad, obteniendo una  $R_a$  de 0.56 nm y una  $R_{ms}$  de 0.81 nm. Esta baja rugosidad representa una de las ventajas de utilizar métodos de depósito por PVD.

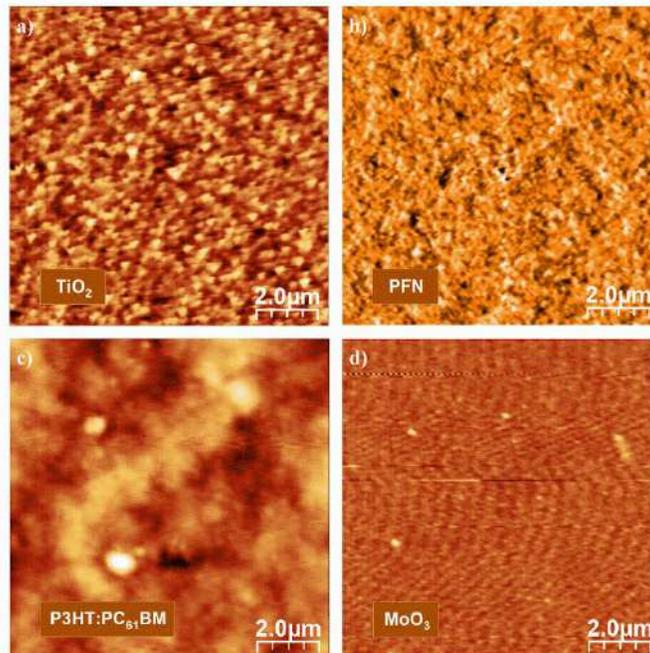


Figura 19. Imágenes de AFM de las muestras de a)  $\text{TiO}_2$ , b) PFN, c) P3HT:PC<sub>61</sub>BM y d)  $\text{MoO}_3$ .

## 10.2 EFICIENCIA SOLAR DE LOS DISPOSITIVOS

### 10.2.1 Celda base

La celda base es aquella con configuración FTO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag, que anteriormente ya había sido trabajada.

Una de las interrogantes iniciales al iniciar la investigación fue cuál era el mejor método de limpieza de los sustratos con óxido conductor transparente. Es bien sabido por literatura que el método más efectivo para aplicaciones ópticas es sonicar los sustratos en jabón, acetona y etanol durante 15 minutos cada uno [30], [46], [65], [70], [75], [90], [91], [99], [104]. Sin embargo, para asegurar la limpieza y extracción de contaminantes por depósito y manejo durante la producción de los sustratos con FTO se ha llegado a utilizar un compuesto denominado “mezcla crómica”, en el cual se sumergen los sustratos por un máximo de 3 horas. Debido a esto se propuso llevar a cabo un experimento en el cual se realizaría el lavado común de acuerdo con literatura el cual se ha denominado en este experimento como “Limpieza mediante Sonicación” y el llevado a cabo en el grupo de trabajo, que se ha denominado como “Limpieza con Mezcla crómica”. Además de esto, se varió la atmósfera de tratamiento del TiO<sub>2</sub>. El TiO<sub>2</sub> es tratado térmicamente a 550°C por 1 hora para alcanzar su fase anatasa. Sin embargo, se ha observado que variación en la cantidad de oxígeno durante su el tratamiento térmico puede cambiar y alterar las propiedades eléctricas de las capas de este material, por lo que es de interés conocer si existe algún efecto en la PCE.

En la Figura 20 se observan del inciso a) al d) las celdas construidas utilizando la “limpieza mediante sonicación”, mientras que del inciso e) al h) se muestra la limpieza usando “mezcla crómica”. Además se muestra en cada caso la variación de tratamiento térmico del TiO<sub>2</sub> en aire (atmósfera abierta) y en nitrógeno (atmósfera inerte). Comparando las muestras tratadas en aire contra las muestras tratadas en nitrógeno vemos que al usar la limpieza mediante sonicación las diferencias en la PCE son mínimas. Los dispositivos a), b) y c) muestran una eficiencia máxima cercana al 2.00%, aunque disminuyó en la muestra d) a 1.75%. Mientras que la eficiencia mínima se encuentra cercana al 1.60%, siendo diferente

en la muestra c) donde la eficiencia mínima fue de 1.87%. A decir verdad, el dispositivo c) presenta menor variación de eficiencia, posiblemente mostrando mayor homogeneidad durante su construcción. Formalmente parece no haber diferencia entre tratar la CTE en aire o en nitrógeno. Por otra parte, al utilizar la mezcla crómica como método de limpieza se observa que aparentemente existe una diferencia entre el tratamiento en aire y el tratamiento en atmósfera inerte. Además, existe mayor homogeneidad entre las celdas de los dispositivos g) y h) teniendo una eficiencia máxima sobre el 1.80% y una eficiencia mínima cercana a 1.70%, mientras que los dispositivos e) y f) tienen una eficiencia máxima menor y cercana a 1.30% y una eficiencia mínima cercana a 1.1%. Si se comparan los resultados obtenidos entre utilizar limpieza mediante sonicación y mezcla crómica podemos ver que al usar el primer método las eficiencias fueron en general mejores que al utilizar el segundo método, iniciando con que no existe tanta variación entre eficiencias máximas y mínimas entre los cuatro dispositivos tratados de esta manera. La variación entre las eficiencias de cada dispositivo no permite establecer el mejor método entre aire y nitrógeno para el método de limpieza mediante sonicación, pero podemos asegurar que el peor método es al usar el método de limpieza con mezcla crómica y con las películas de CTE tratadas en aire. Se cree que la mezcla crómica al contener un gran porcentaje de ácido sulfúrico este puede atacar y modificar la superficie del FTO. Esto aumenta en presencia de oxígeno ya que se lleva a cabo un proceso de oxidación en el material. En cambio, el etanol utilizado en el último paso del método de limpieza mediante sonicación podría incluso mejorar la mojabilidad de los sustratos al depositar la CTE, puesto que esta se compone de diez partes de etanol.

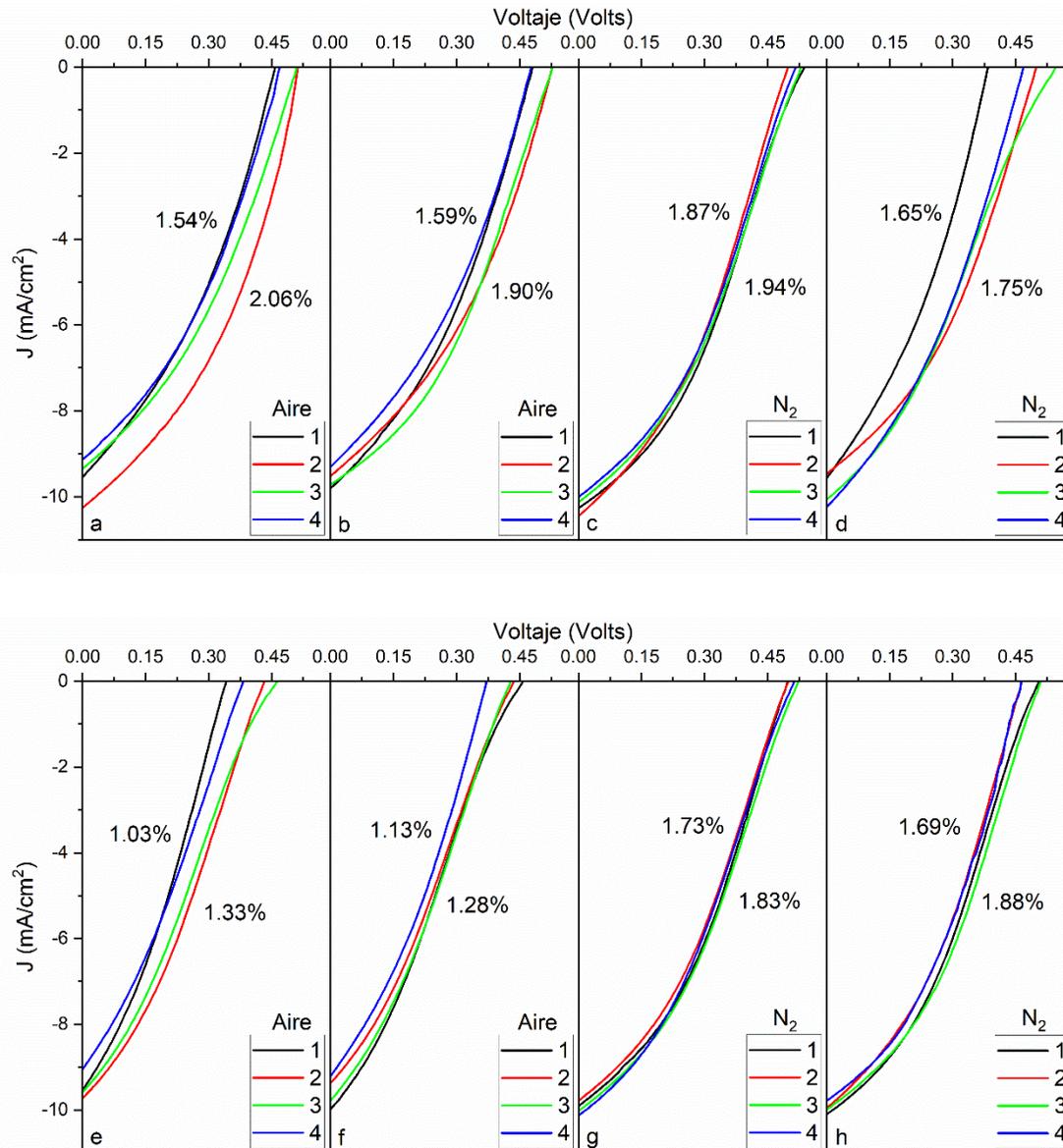


Figura 20. Curvas J-V de las celdas construidas del experimento de limpieza de sustratos FTO (mediante sonicación a-d y mediante mezcla crómica e-h) y la atmósfera de depósito de las celdas (aire o nitrógeno).

En la Tabla 2 se pueden apreciar los resultados del juego de celdas mostrados del experimento de variación del método de limpieza de sustratos y la atmósfera de tratamiento de la CTE. En el caso de Etanol, la mejor celda fue aquella que tuvo una  $J_{sc}$  de  $10.21 \text{ mA/cm}^2$ , un  $V_{oc}$  de 0.51 volts y un FF de 0.39 con lo cual se consiguió una eficiencia de 2.06% y una eficiencia promedio de 1.71%. Mientras

tanto, la mejor celda en el caso de limpieza con mezcla crómica fue aquella tratada en atmosfera inerte con un  $J_{sc}$  de 10.00 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.51 y un FF de 0.37 con lo que se obtuvo una eficiencia máxima de 1.88%, pero con una eficiencia promedio de 1.77%. Si observamos los promedios, pareciera que el mejor tratamiento es cuando se realiza este bajo una atmósfera inerte después de haber tratado los sustratos con mezcla crómica puesto que existe una mayor homogeneidad en la superficie del material, incluso tal vez se logra atacar la superficie del FTO logrando un mayor y mejor recubrimiento con el TiO<sub>2</sub> eliminando zonas con defectos superficiales potenciales dando lugar a dispositivos con menos variaciones en eficiencia. Sin embargo, este método supone mayor tiempo de tratamiento (3 horas) respecto a su contraparte (el cual puede llegar a tomar máximo 1 hora), además que al usarlo se debe utilizar atmósfera inerte, lo cual incrementaría los costos asociados a la producción de los dispositivos solares por un beneficio mínimo

*Tabla 2. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación entre método de limpieza y la atmósfera de depósito.*

Método	Atmósfera	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volts)	I-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE <sub>max</sub> (%)	PCE <sub>av</sub> (%)
Etanol	Aire	10.21	0.51	5.24	0.39	2.06	1.71
	Aire	9.77	0.53	5.17	0.37	1.90	1.75
	N <sub>2</sub>	10.32	0.54	5.57	0.35	1.94	1.76
	N <sub>2</sub>	9.50	0.50	4.75	0.37	1.75	1.68
Mezcla crómica	Aire	9.71	0.43	4.19	0.32	1.33	1.17
	Aire	9.79	0.43	4.20	0.31	1.28	1.22
	N <sub>2</sub>	10.03	0.52	5.26	0.35	1.83	1.78
	N <sub>2</sub>	10.00	0.51	5.11	0.37	1.88	1.77

En un experimento exploratorio se inició haciendo una variación del tiempo de tratamiento de la capa activa y de la velocidad de rotación durante el depósito del TiO<sub>2</sub> con la técnica de “recubrimiento por centrifugación”. La velocidad de rotación del depósito del TiO<sub>2</sub> fueron de 1500, 3000 y 4500 RPM después de lo cual fueron tratadas a 550°C por 1 hora, mientras que la capa activa fue depositada a 750

RPM por 60 segundos y cuyos tiempos de tratamiento térmico fueron 5 s, 5 minutos y 15 minutos a 120 °C. Los resultados de este experimento se observan en las Figuras 21, 22 y 23 siguientes y en la Tabla 3.

La Figura 21 corresponde a la capa activa tratada térmicamente a 120°C por 5 segundos, donde se depositó la CTE a 1500 y 3000 RPM; la Figura 22 corresponde a la capa activa tratada térmicamente a 120 °C por 10 durante 10 minutos, donde la variación de la capa de TiO<sub>2</sub> fue a 1500, 3000 y 4500 RPM; finalmente, la Figura 23 muestra los resultados obtenidos al tratar térmicamente la capa activa a 120°C durante 15 min, variando el espesor de la capa de TiO<sub>2</sub> a 1500, 3000 y 4500 RPM. Podemos observar con estos resultados que incrementar el tiempo de tratamiento térmico de la capa activa mejora la PCE de los dispositivos solares, esto debido a que el tratamiento térmico en la capa activa mejora la regio-regularidad de las cadenas poliméricas, que en otras palabras se define como el estiramiento y ordenamiento de las cadenas poliméricas del P3HT[126], [127].

En el experimento esto se traduce en que a mayor tiempo de tratamiento térmico (al menos hasta los 15 minutos) se incrementa significativamente la PCE de los dispositivos. Por otro lado, la variación de la velocidad de rotación al depositar la CTE tiene un efecto en el espesor de la misma. Recordemos que a mayor velocidad el espesor de la capa se reduce. Por experimentos previos se observó que a 1500 RPM se obtiene un espesor de ~70 nm. Al incrementar la velocidad de giro hasta 4500 RPM se estima un espesor de ~40 nm bajo estas condiciones. En literatura se llegan a observar espesores de hasta 20 nm utilizando una velocidad de centrifugación de hasta 6500 RPM. Sin embargo, se demostró que disminuir el espesor de la CTE disminuye la PCE. Es justamente en 1500 RPM donde se ha obtenido las mejores eficiencias en cada experimento: 0.089% para la celda con capa activa tratada térmicamente por 5 s, 1.496% para la celda con capa activa tratada térmicamente por 10 minutos y 2.048% cuando se trató térmicamente por 15 minutos. Con este experimento la mejor celda, por tanto, fue aquella cuya CTE se depositó a 1500 RPM, y tratada a 550°C por 1 hora, y en la cual la capa activa,

depositada a 750 RPM, se trató térmicamente a 120 °C por 15 minutos obteniendo una  $J_{sc}$  de 9.285 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.551 volts, un FF de 0.4 y una PCE de 2.048%, lo cual se puede consultar en la Tabla 3.

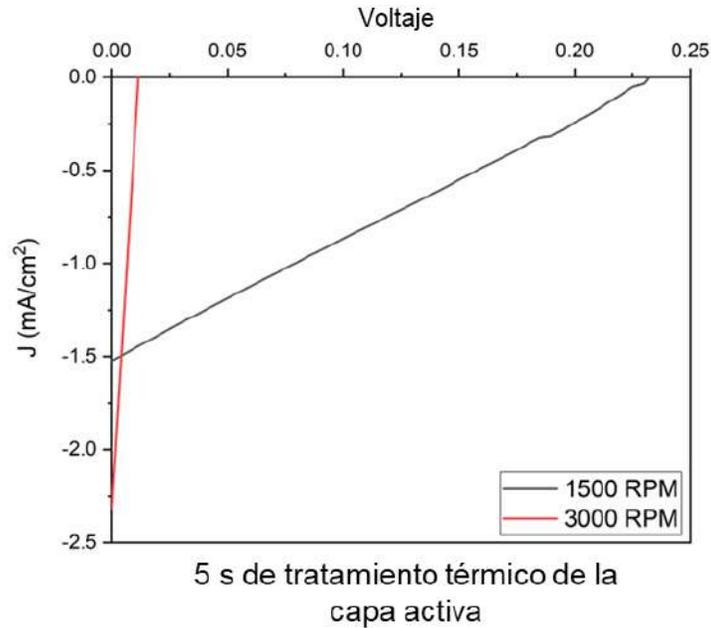


Figura 21. Curvas J-V de la variación de la velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub> cuando la capa activa es tratada a 120 °C por 5 minutos.

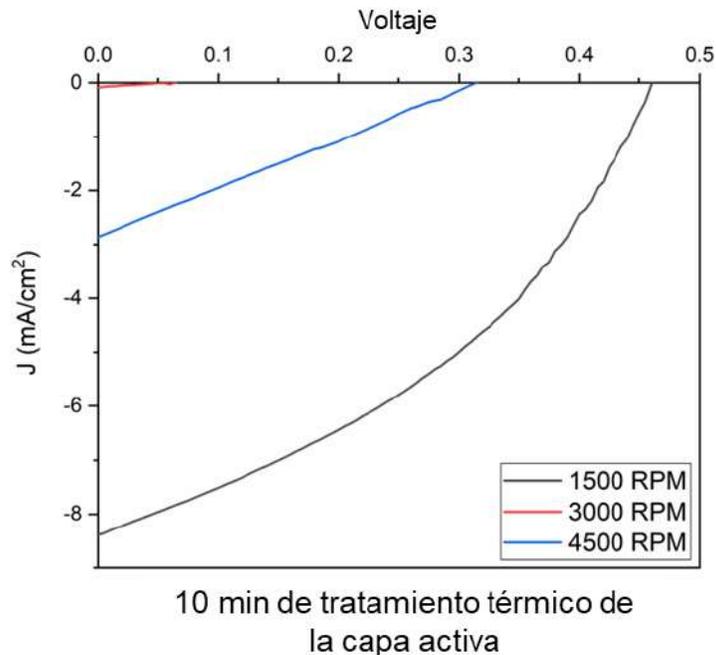


Figura 22. Curvas J-V de la variación de la velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub> cuando la capa activa es tratada a 120 °C por 10 minutos.

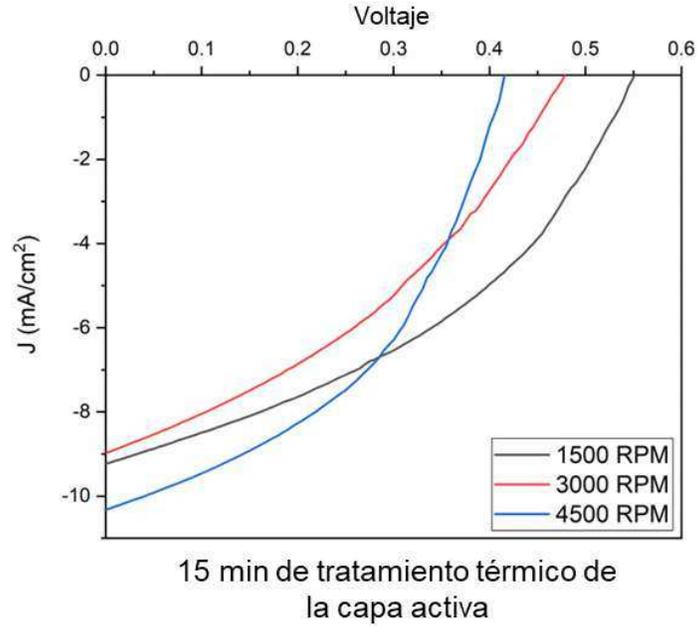


Figura 23. Curvas J-V de la variación de la velocidad de depósito del  $TiO_2$  cuando la capa activa es tratada a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos.

Tabla 3. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de tiempo de tratamiento térmico de la capa activa y la velocidad de depósito del  $TiO_2$ .

Tiempo	RPM	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (Volts)	J-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
5 s	1500	1.521	0.231	0.351	0.254	0.089
	3000	2.309	0.012	0.027	0.247	0.006
5 min	1500	8.399	0.459	3.855	0.388	1.496
	3000	0.084	0.063	0.005	0.253	0.001
	4500	2.898	0.312	0.904	0.252	0.228
15 min	1500	9.285	0.551	5.116	0.400	2.048
	3000	8.995	0.479	4.308	0.366	1.577
	4500	10.371	0.416	4.314	0.444	1.919

Con los datos encontrados se realizó un refinamiento en el experimento utilizando RPM cercanas a la mejor celda encontrada. En este caso se realizó una variación de 750, 1000, 1250 y 1750, usando como referencia la celda anterior depositada a 1500 RPM. Los resultados son pueden ser observados en la Figura 24 y

consultados la Tabla 4. En esta ocasión pudimos observar que la PCE disminuye al disminuir las RPM (equivalente a incrementar el espesor de la CTE). La eficiencia máxima disminuye a 1.22% a 1000 RPM y a 0.85% a 750 RPM. Por otra parte, y considerando los resultados anteriores, el PCE también disminuye cuando se incrementan la RPM (aumentar el espesor). Aparentemente el mejor dispositivo fue aquel donde la CTE se depositó a 1250 RPM alcanzando una  $PCE_{max}$  de 2.67%. En la Tabla 4 podemos observar que esta celda logró un  $J_{sc}$  de 11.60  $mA/cm^2$ , un  $V_{oc}$  de 0.60 volts, un FF de 0.38, una  $PCE_{max}$  de 2.67% y una  $PCE_{av}$  de 2.44%. Con esta celda se ha logrado obtener el  $V_{oc}$  teórico-práctico reportados de celdas con P3HT:PC<sub>61</sub>BM. Se puede decir que para estos experimentos se recomienda una CTE depositada entre 1250 y 1500 RPM, que son los mejores resultados encontrados hasta el momento.

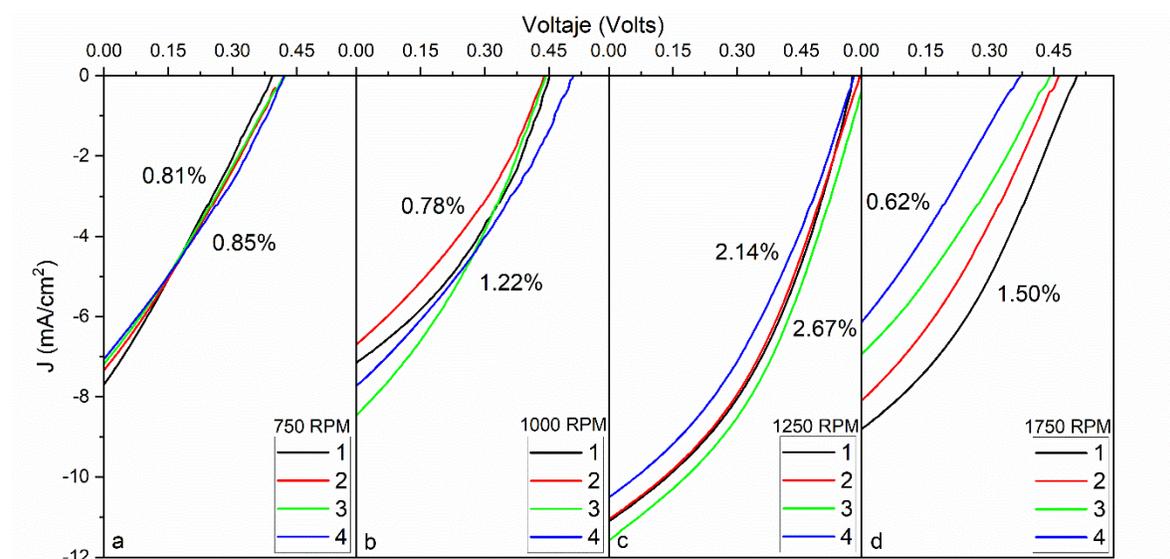


Figura 24. Curvas J-V de la variación de la velocidad de depósito del  $TiO_2$ .

Tabla 4. Propiedades eléctricas de las celdas variando la velocidad de depósito del  $TiO_2$ .

Método	RPM	J ( $mA/cm^2$ )	V (Volts)	I-V ( $mW/cm^2$ )	FF	$PCE_{max}$ (%)	$PCE_{av}$ (%)
Etanol	750	7.09	0.42	2.99	0.29	0.85	0.83
	1000	8.49	0.44	3.76	0.32	1.22	1.03
	1250	11.60	0.60	6.99	0.38	2.67	2.44
	1750	8.83	0.50	4.45	0.34	1.50	1.05

El siguiente experimento consistió en variar el tiempo de tratamiento térmico de la capa activa y el tiempo de tratamiento térmico post-construcción. Para este experimento se conservaron los parámetros de depósito encontrados anteriormente, además de elegir un depósito de CTE a 1500 RPM y realizando el depósito de las celdas en atmósfera inerte.

En la Figura 25 los juegos de curvas de a) a d) muestran una variación del tiempo de tratamiento térmico post-construcción de 10s, 5 min, 10 min y 15 min cuando la capa activa recibió tratamiento térmico a 120 °C por 15 s, mientras que los juegos de curvas de e) a h) muestran la misma variación de tiempo, pero cuando la capa activa recibió tratamiento térmico usual a 120 °C por 15 min. En literatura se muestra como dar tratamiento térmico post-construcción mejora el contacto interfacial de las capas en la celda [128]–[130], sin embargo, en nuestro caso dar tratamiento térmico prolongado tiene un impacto negativo en la eficiencia de las celdas, puesto que el incremento del tiempo de tratamiento térmico post-construcción muestra una disminución drástica de la eficiencia a valores cercanos o inferiores a 0.30% y que pueden observarse para los casos b), c), d), f), g) y h). En cambio, el tratamiento térmico post-construcción por 10 s no mostró una disminución tan grande, pero comparado con celdas realizadas anteriormente se nota la disminución de la eficiencia por debajo del 2.00%. Sin embargo, puede notarse que tratar la capa activa térmicamente por un tiempo prolongado mejora las propiedades de la misma, esto debido a que se propicia un reordenamiento de las cadenas poliméricas, conocido como regio-regularidad [126], [127].

De acuerdo con la Tabla 5, cuando la capa activa se trata térmicamente por 10 s, la mejor celda es aquella con tratamiento post-construcción por 10 s, obteniendo un  $J_{sc}$  de 6.90 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.48 volts, FF de 0.38,  $PCE_{max}$  de 1.29% y  $PCE_{av}$  de 0.90%. Por otra parte, cuando la capa activa se trata térmicamente por 15 min, la mejor celda es aquella con tratamiento post-construcción por 10 s (también), obteniendo un  $J_{sc}$  de 7.91 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.58 volts, FF de 0.38,  $PCE_{max}$  de 1.75% y  $PCE_{av}$  de 1.71%. Cabe destacar que, de acuerdo con resultados anteriores no

se aconseja dar tratamiento térmico post- construcción a este tipo de celdas con la metodología seguida en este proyecto.

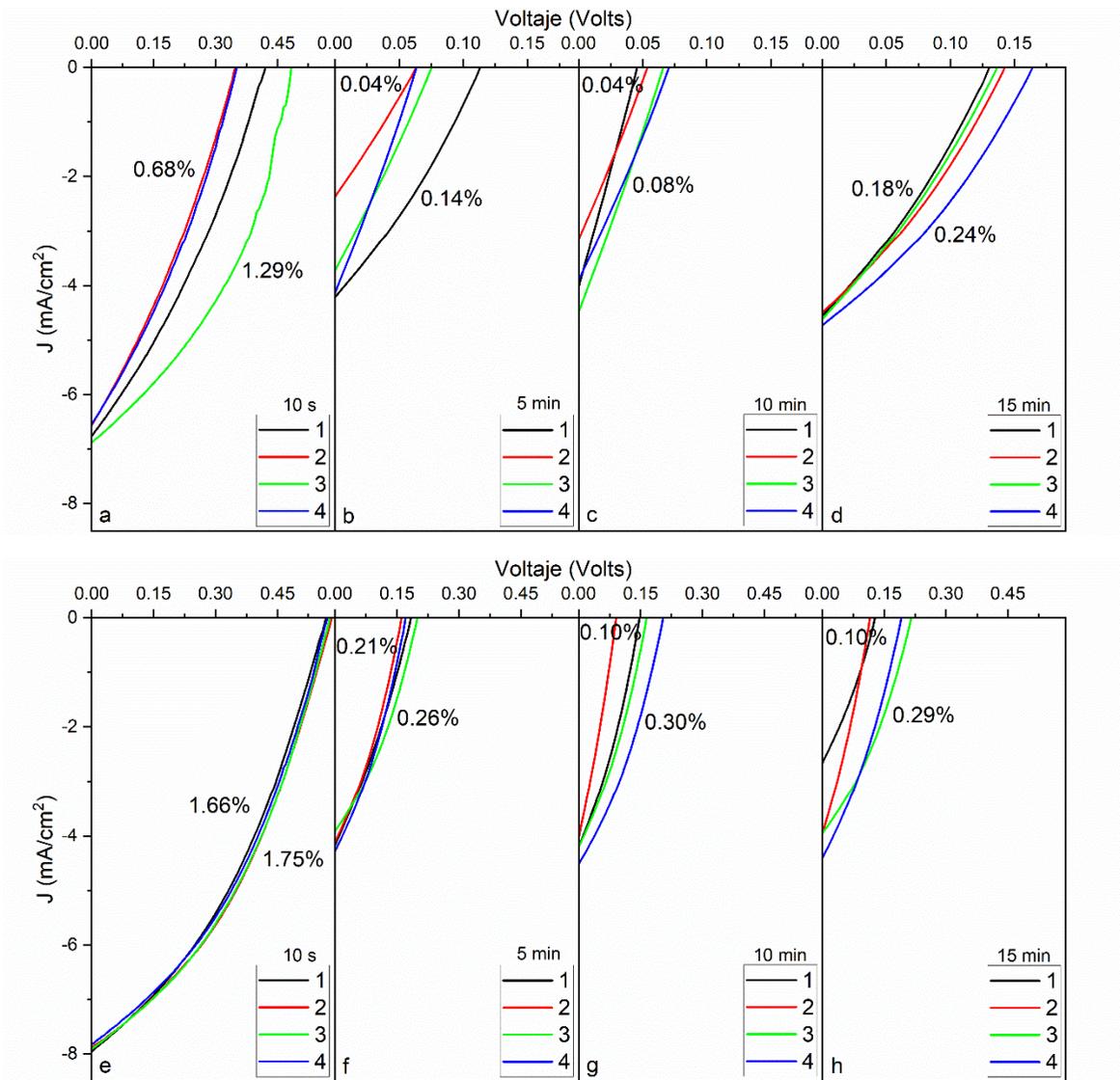


Figura 25. Curvas J-V de la variación del tiempo de tratamiento térmico de la capa activa y el tiempo de tratamiento térmico post-construcción.

*Tabla 5. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del tiempo de tratamiento térmico de la capa activa y el tiempo de tratamiento térmico post-construcción.*

Tiempo Capa activa	Tiempo Post-construcción	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volts)	I-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE <sub>max</sub> (%)	PCE <sub>av</sub> (%)
10 s	10 s	6.90	0.48	3.35	0.38	1.29	0.9
	5 min	4.22	0.11	0.48	0.30	0.14	0.08
	10 min	4.50	0.07	0.30	0.26	0.08	0.06
	15 min	4.74	0.16	0.78	0.32	0.24	0.2
15 min	10 s	7.91	0.58	4.58	0.38	1.75	1.71
	5 min	3.92	0.20	0.78	0.33	0.26	0.23
	10 min	4.53	0.21	0.93	0.33	0.30	0.21
	15 min	3.96	0.22	0.85	0.34	0.29	0.2

El siguiente experimento consistió ampliar la variación del tiempo de tratamiento térmico de la capa activa y la temperatura usada en este proceso sin realizar tratamiento post-construcción. Las temperaturas de tratamiento térmico fueron 90 y 120 °C, mientras que el tiempo de tratamiento en ambos casos fueron 10 segundos, 5 minutos, 10 minutos y 15 minutos como puede observarse en la Figura 26 y la Tabla 6. Los juegos de curvas de a) a d) muestran el incremento de tiempo de tratamiento a 90 °C. Se aprecia que un tiempo relativamente corto de tratamiento no permite que el material obtenga regio-regularidad y posiblemente no se esté evaporando por completo el solvente, por lo que la eficiencia máxima obtenida con este fue de 1.23%. Al incrementar el tiempo de tratamiento vemos un incremento en la eficiencia también obteniendo una eficiencia máxima de 2.22% con 5 minutos de tratamiento, 2.26% con 10 minutos de tratamiento y después disminuye a 1.99% con 15 minutos de tratamiento. Algo similar debía ocurrir para los juegos de curvas de e) a h), donde se inicia con una eficiencia muy baja y luego incrementa al aumentar el tiempo de tratamiento a 120 °C. Sin embargo, se observa que las muestras g) y h) muestran eficiencias bajas, incluso comparándolas con juegos de curvas realizados en experimentos anteriores. Debido a esto se graficó una línea de tendencia utilizando a 15 minutos de tratamiento térmico a 120 °C uno de los resultados obtenidos anteriormente,

viendo que se ajusta a la tendencia mostrada por los juegos de curvas tratados a 90 °C. Con esto en mente podemos considerar que, basándonos principalmente en los juegos de curvas de a) a d) a 90 °C y con la tendencia esperada a 120 °C que el mejor tiempo de tratamiento térmico es a 10 min.

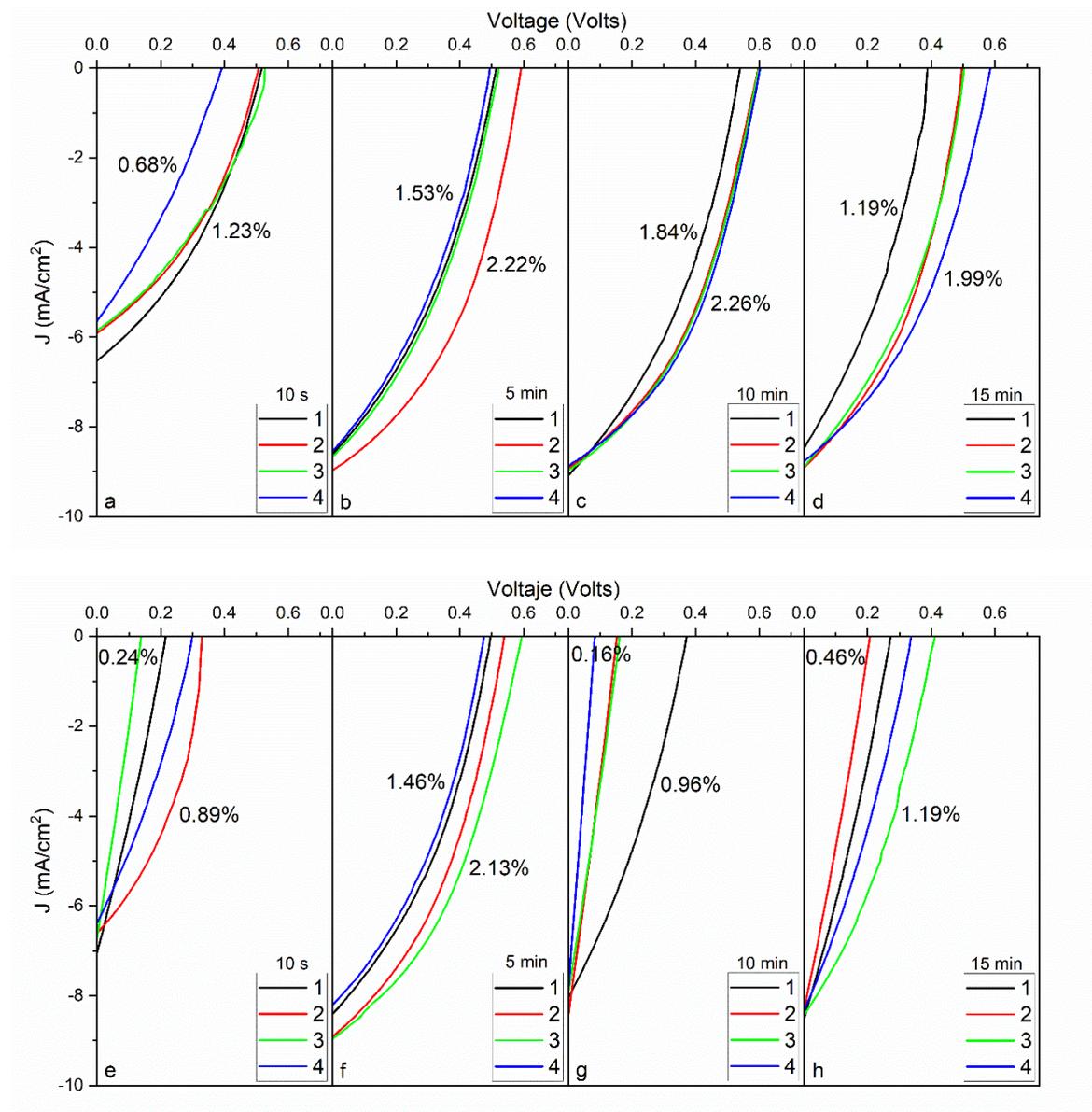


Figura 26. Curvas J-V de la variación del tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa cuando no se usa tratamiento post-construcción.

Si se observa la Tabla 6 vemos que la mejor celda fue aquella cuya capa activa recibió tratamiento térmico a 90 °C por 10 minutos, en la cual se obtuvo un  $J_{sc}$  de 8.87 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.60, un FF de 0.42, con  $PCE_{max}$  de 2.26% y con un  $PCE_{av}$  de 2.11%.

*Tabla 6. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa.*

Temperatura	Tiempo	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volt)	I-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	$PCE_{max}$ (%)	$PCE_{av}$ (%)
90 °C	10 s	6.56	0.52	3.40	0.36	1.23	1.03
	5 min	8.97	0.59	5.31	0.42	2.22	1.76
	10 min	8.87	0.60	5.36	0.42	2.26	2.11
	15 min	8.78	0.59	5.14	0.39	1.99	1.67
120 °C	10 s	6.61	0.33	2.18	0.41	0.89	0.53
	5 min	8.95	0.59	5.32	0.40	2.13	1.77
	10 min	8.03	0.37	2.99	0.32	0.96	0.45
	15 min	8.44	0.41	3.47	0.34	1.19	0.8

Considerando los mejores parámetros encontrados en cada experimento, se realizó el depósito de celdas con dichas características: Se depositó la capa de TiO<sub>2</sub> a 1500 RPM por 1 min y se trató térmicamente a 550 °C por 1 hora. Posteriormente, se depositó la capa activa a 1000 RPM por 1 minuto, posteriormente se trató térmicamente a 120 °C por 15 minutos. El depósito del MoO<sub>3</sub> y la plata se realizó tal como se realizó en anteriores experimentos. El resultado de estas celdas puede observarse en la Figura 27 y la Tabla 7. Se puede observar que la eficiencia mejoró considerablemente, obteniendo una eficiencia máxima de 3.48% y una eficiencia mínima de 3.10%, mientras que el promedio de eficiencia se encuentra en 3.29%. El mejor dispositivo tuvo una  $J_{sc}$  de 12.32 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.60 volts, un FF de 0.47 y una eficiencia de 3.48%.

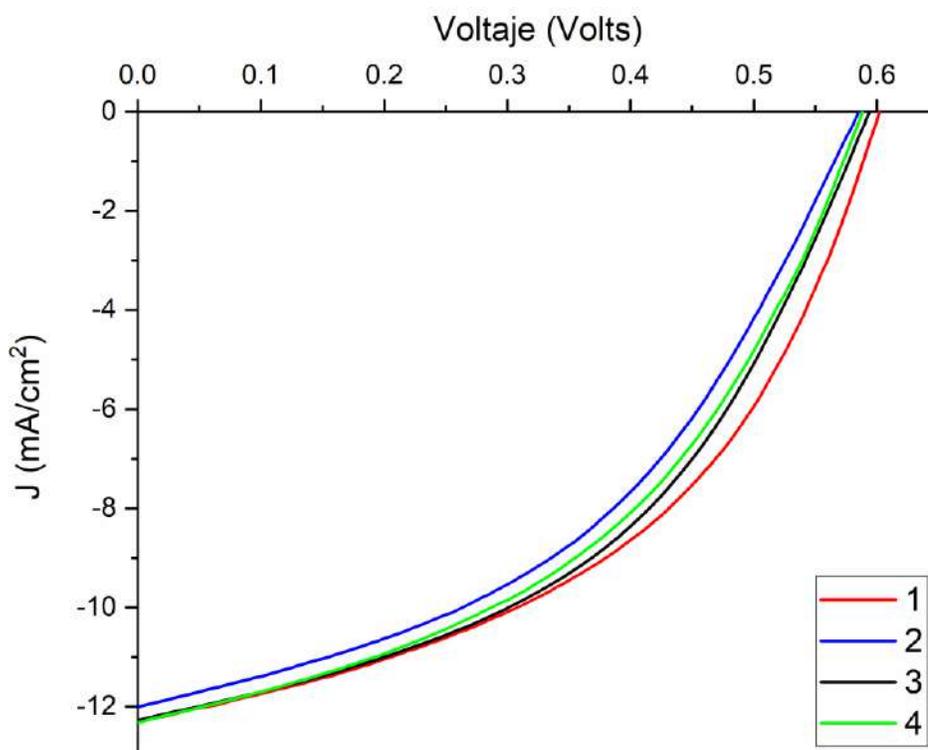


Figura 27. Curvas J-V utilizando los mejores parámetros de tiempo y temperatura de tratamiento en la capa activa.

Tabla 7. Propiedades eléctricas de las celdas utilizando los mejores parámetros de tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa.

Muestra	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volts)	I-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	$PCE_{max}$ (%)	$PCE_{av}$ (%)
1	12.32	0.60	7.42	0.47	3.48	3.29
2	12.05	0.59	7.08	0.44	3.10	
3	12.29	0.59	7.31	0.46	3.35	
4	12.36	0.59	7.29	0.44	3.24	

Ya que se realizaron variaciones y modificaciones en la capa activa, se procedió a observar el comportamiento de la eficiencia al realizar variaciones en esta. Debido a que al realizar la modificación en cualquier capa la eficiencia puede variar y por tanto los espesores deben ser reajustados, se realizará el experimento de

variación de la capa de  $\text{TiO}_2$  variando a su vez el espesor de la capa activa, cuyos resultados pueden observarse en la Figura 28 y la Tabla 8. La capa de  $\text{TiO}_2$  se varió depositándola a 1500, 2500 y 2500 RPM, mientras que la capa activa se depositó a 600, 800 y 1000 RPM. Las celdas con capa de  $\text{TiO}_2$  depositadas a 1500 y 2500 muestran una clara tendencia en la cual la eficiencia disminuye al incrementar la velocidad de depósito de la capa activa de 600 RPM a 1000 RPM. Para 1500 RPM a 600 RPM la eficiencia promedio es de 2.27%, disminuyendo a 1.50% a 800 RPM y a 1.21% a 1000 RPM. Para 2500 RPM de  $\text{TiO}_2$  se observa la misma tendencia ya que a 600 RPM de la capa activa se tiene una eficiencia promedio de 1.25%, mientras que a 800 RPM y 1000 RPM se obtuvo 0.55 y 0.56% respectivamente. Sin embargo, esta tendencia no se presenta cuando se deposita el  $\text{TiO}_2$  a 3500 RPM, ya que con capa activa de 600 RPM se obtuvo una eficiencia promedio de 0.77%, disminuyendo a 0.35% a 800 RPM, pero incrementando a 0.97% a 1000 RPM. Analizando el espesor de la capa transportadora de electrones, se puede observar que, en general, incrementando la velocidad de depósito (disminuyendo el espesor) se observa una disminución de la PCE. El mejor dispositivo construido fue aquel cuya  $J_{sc}$  fue de  $9.75 \text{ mA/cm}^2$ , con un  $V_{oc}$  de 0.63 volts, un FF de 0.41 y una  $\text{PCE}_{max}$  de 2.50% y PCE promedio de 2.27%. Se concluye hasta aquí que depositar la capa activa a 600 RPM debería incrementar la eficiencia de las celdas.

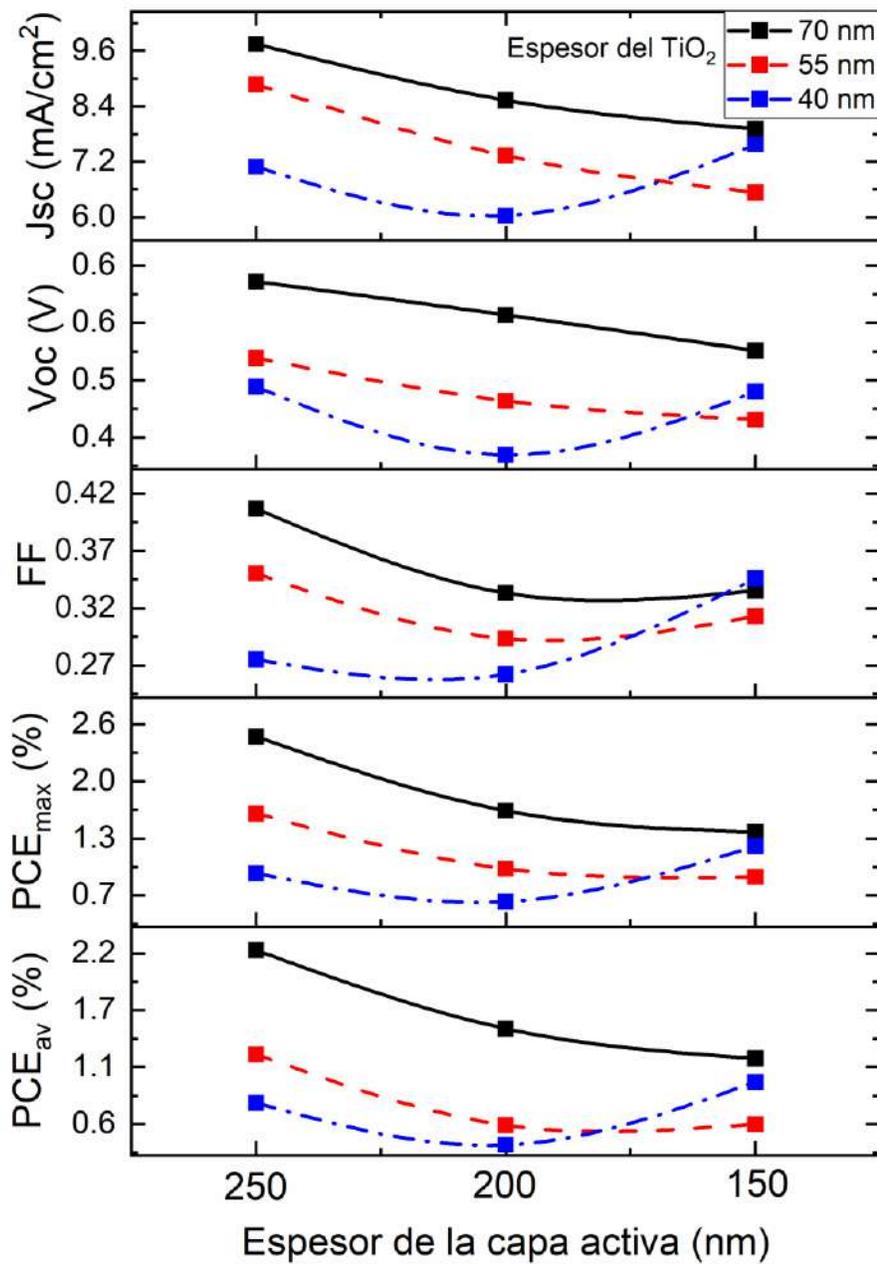


Figura 28. Curvas J-V de las celdas del experimento de variación de velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub> y de la capa activa.

Tabla 8. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de la velocidad de depósito del TiO<sub>2</sub> y de la capa activa.

TiO <sub>2</sub> (RPM)	Capa activa (RPM)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (Volts)	J-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE <sub>max</sub> %	PCE <sub>av</sub> %
1500	600	9.75	0.63	6.09	0.41	2.50	2.27
	800	8.54	0.58	4.94	0.33	1.64	1.50
	1000	7.91	0.53	4.18	0.33	1.40	1.21
2500	600	8.87	0.52	4.59	0.35	1.61	1.25
	800	7.33	0.46	3.35	0.29	0.97	0.55
	1000	6.54	0.43	2.81	0.31	0.87	0.56
3500	600	7.09	0.48	3.38	0.27	0.91	0.77
	800	6.04	0.38	2.30	0.26	0.59	0.35
	1000	7.58	0.47	3.56	0.35	1.23	0.97

Con los datos de los anteriores experimentos se construyeron un conjunto de celdas con los mejores parámetros encontrados, depositando el TiO<sub>2</sub> a 1500 RPM por 1 minuto y tratado térmicamente a 550 °C y la capa activa a 600 RPM por 1 minuto y tratada térmicamente a 100 °C por 8 minutos. Los resultados pueden ser consultados en la Figura 29 y la Tabla 9. No se observa una gran diferencia en los resultados, teniendo una eficiencia mínima de 3.15% y una eficiencia máxima de 3.30%, con un promedio de 3.20%. La J<sub>sc</sub> va desde los 11.79 mA/cm<sup>2</sup> hasta los 12.49 mA/cm<sup>2</sup>, mientras que el V<sub>oc</sub> va desde 0.52 volts hasta los 0.55 volts, en tanto el FF va desde los 0.58 hasta los 0.60. La mejor celda construida en este caso mostró una J<sub>sc</sub> de 12.49 mA/cm<sup>2</sup>, con V<sub>oc</sub> de 0.55 volts y FF de 0.48 alcanzando una eficiencia de 3.30%. Con esto se demuestra que complementando los mejores resultados obtenidos se puede mejorar la celda base de FTO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag.

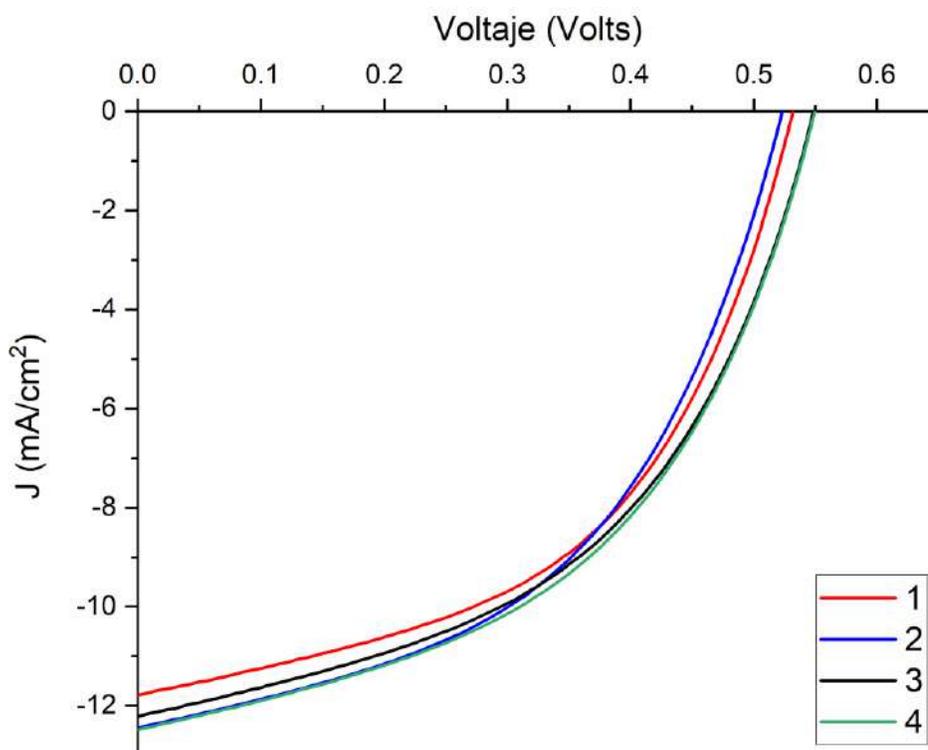


Figura 29. Curvas J-V utilizando los mejores parámetros de tiempo, temperatura y velocidad de depósito de la capa activa y del  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 9. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa.

Muestra	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volts)	I-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	$PCE_{max}$ (%)	$PCE_{av}$ (%)
1	11.79	0.53	6.26	0.50	3.15	3.20
2	12.43	0.52	6.51	0.49	3.17	
3	12.20	0.55	6.70	0.48	3.23	
4	12.49	0.55	6.86	0.48	3.30	

### 10.2.2 Celda con variación de la capa transportadora de electrones

Se planteó utilizar PFN como CTE, el cual no había sido utilizado anteriormente en el grupo de trabajo, por lo que se inició con experimentos exploratorios realizando variaciones en espesor y temperatura de tratamiento cuyos resultados se encuentran en las Figura 30 y 31 y Tablas 10 y 11. Inicialmente se realizaron tres tratamientos: el tratamiento 1 (T1) consistió en depositar el PFN y tratarlo térmicamente a 120 °C por 15 minutos; en el segundo tratamiento (T2) se disminuyó el tiempo de tratamiento a 10 minutos; en el último tratamiento (T3) el tiempo disminuyó hasta 5 minutos. Se observa que al disminuir el tiempo de tratamiento de la capa de PFN la eficiencia disminuye, además que al disminuir el espesor de dicha capa también disminuyó la eficiencia. Es claro que la velocidad de depósito de la capa de PFN debería estar entre 1200 y 1500 RPM, que es donde se obtuvieron los mejores resultados. La mejor celda del tratamiento 1 obtuvo un  $J_{sc}$  de 13.67 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.51 volts, FF de 0.38,  $PCE_{max}$  de 2.61% con un promedio de 2.2% . Se considera entonces que se debe tratar térmicamente el PFN a 120 °C por 15 minutos.

*Tabla 10. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de la velocidad de depósito del PFN tratado térmicamente a 15 min.*

Material	PFN (RPM)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volts)	J-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	$PCE_{max}$ (%)	$PCE_{av}$ (%)
PFN	1200	13.67	0.51	6.92	0.38	2.61	2.20
	1300	13.13	0.50	6.54	0.32	2.12	1.95
	1400	10.67	0.44	4.67	0.37	1.74	1.46
	1500	11.47	0.49	5.63	0.37	2.06	1.74

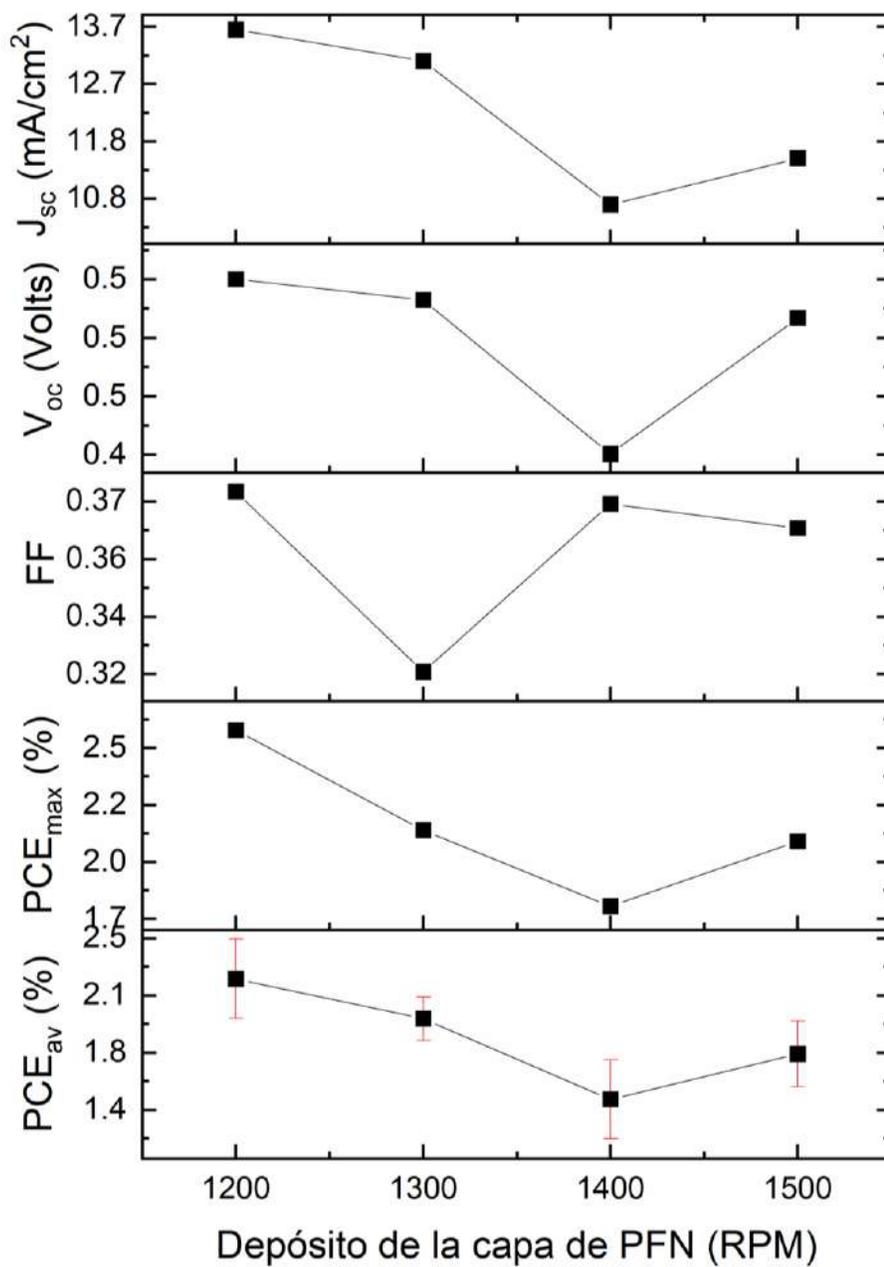


Figura 30. Curvas J-V de las celdas construidas con PFN tratado a 120 °C por 15 minutos.

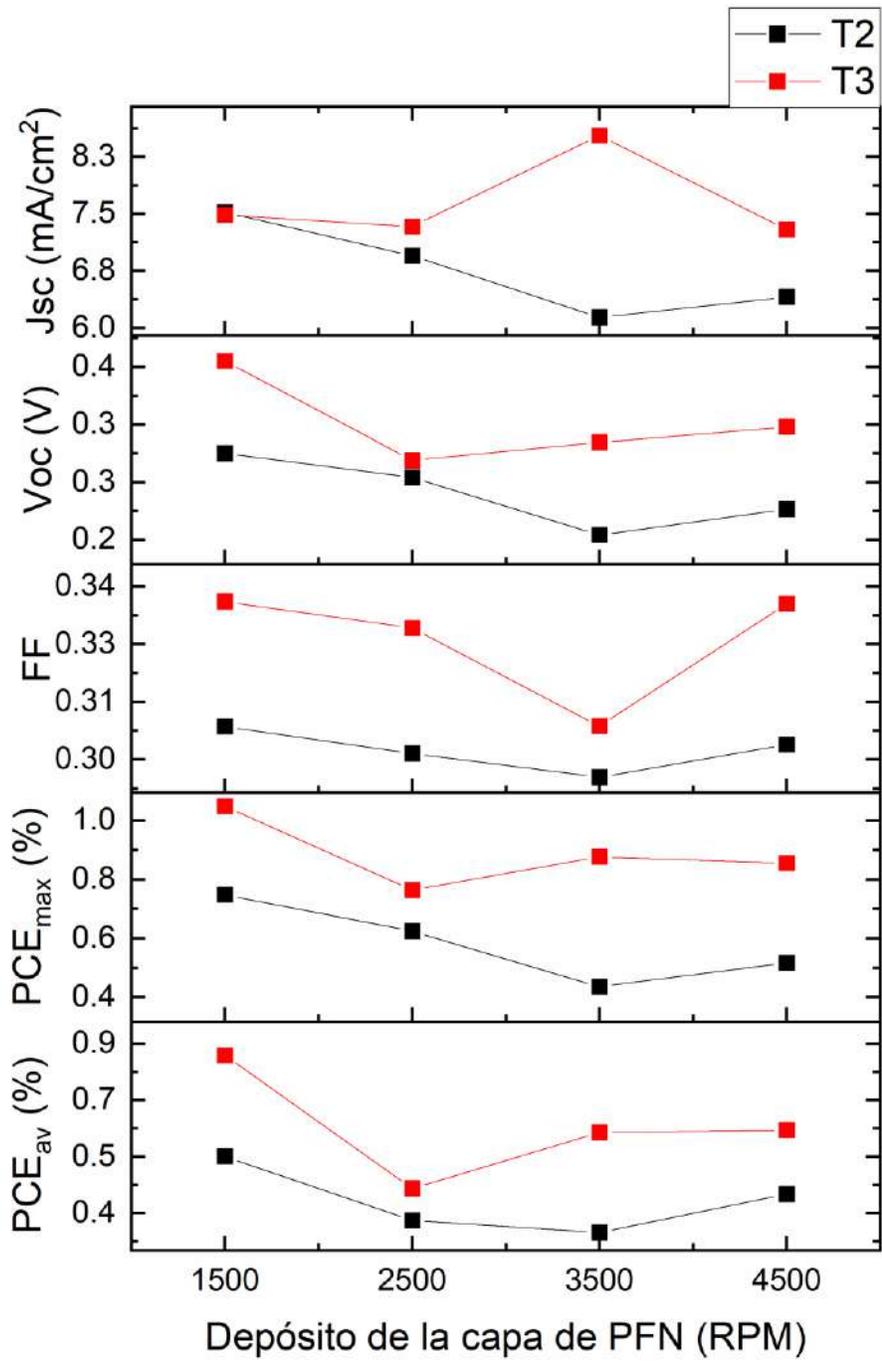


Figura 31. Curvas J-V de las celdas construidas con tratamiento a 120 °C por 10 minutos (T2) y a 120 °C por 5 minutos (T3).

Tabla 11. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de la velocidad de depósito del PFN y tratado térmicamente a 10 (T2) y 5 min (T3).

Tratamiento	PFN (RPM)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volts)	J-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE <sub>max</sub> (%)	PCE <sub>av</sub> (%)
T2	1500	7.52	0.31	2.32	0.31	0.71	0.54
	2500	6.95	0.28	1.98	0.30	0.59	0.34
	3500	6.14	0.23	1.40	0.29	0.41	0.30
	4500	6.41	0.25	1.62	0.30	0.49	0.42
T3	1500	7.48	0.40	2.98	0.33	1.00	0.86
	2500	7.33	0.30	2.21	0.33	0.73	0.44
	3500	8.53	0.32	2.72	0.31	0.83	0.62
	4500	7.29	0.33	2.43	0.33	0.81	0.62

### 10.2.3 Celda con doble capa transportadora de electrones

Después de observar el comportamiento de las capas de TiO<sub>2</sub> y PFN se observó que la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> es igual a la función trabajo reportada para el PFN, por lo que podrían utilizarse juntas en la celda solar, a esta unión de dos capas transportadoras de electrones le denominamos Doble capa transportadora de electrones (DCTE). El siguiente experimento consistió en depositar celdas con TiO<sub>2</sub>, celdas con PFN y celdas con TiO<sub>2</sub>/PFN para compararlas entre sí. Las condiciones de depósito fueron las siguientes: El TiO<sub>2</sub> fue depositado a 1500 RPM por 1 minuto y tratado térmicamente a 550 °C por 1 hora; el PFN fue depositado a 4500 RPM por un minuto y tratado térmicamente a 100 °C por 8 minutos; la capa activa fue depositada a 500 RPM por 1 minuto y tratada térmicamente a 100 °C por 8 minutos. El motivo de depositar el PFN a 4500 RPM estuvo basado en que ya se tiene una capa transportadora de electrones y agregar una capa extra con alto espesor podría ser perjudicial para el correcto transporte de los electrones. En la Figura 32 y la Tabla 12 se pueden apreciar los datos obtenidos del experimento. El experimento muestra una eficiencia relativamente baja con el TiO<sub>2</sub>, donde el mejor dispositivo obtuvo una  $J_{sc}$  de 11.92 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.40 volts, con un FF de 0.42 y PCE<sub>max</sub> de 1.97%. El mejor dispositivo usando el PFN obtuvo una  $J_{sc}$  de 11.44 mA/cm<sup>2</sup>, con  $V_{oc}$  de 0.39, con FF de 0.34 y PCE<sub>max</sub> de 1.55%. Al combinar ambas capas en el dispositivo las propiedades eléctricas aumentaron

considerablemente obteniendo una  $J_{sc}$  de  $13.01 \text{ mA/cm}^2$ , con un  $V_{oc}$  de  $0.60 \text{ volts}$ , FF de  $0.55$  y  $PCE_{max}$  de  $4.29\%$ , eficiencia muy superior a otras realizadas en el presente trabajo con estos materiales. El promedio de eficiencia de los dispositivos con la DCTE fue de  $3.90\%$ .

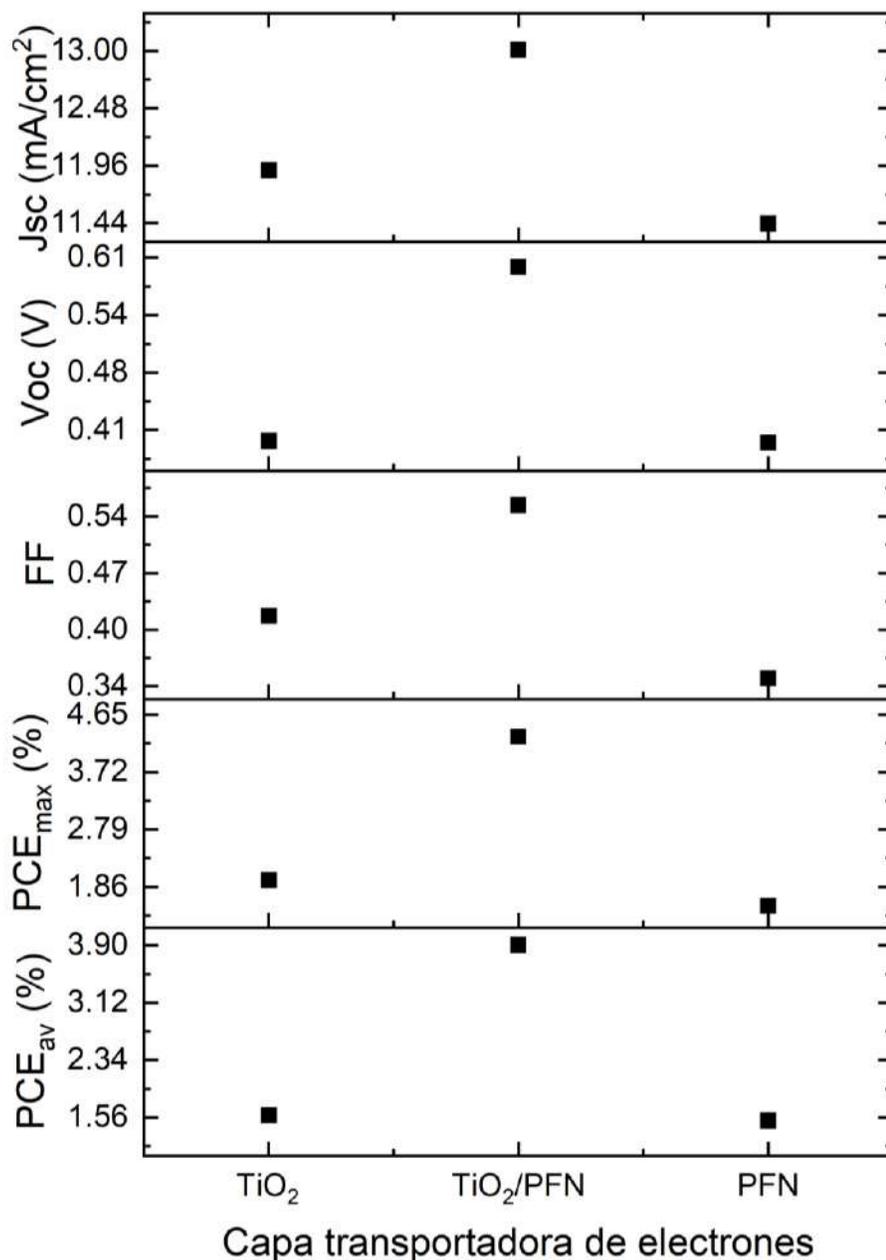


Figura 32. Curvas J-V de las celdas construidas utilizando capas transportadoras de electrones de  $TiO_2$  y PFN y con DCTE de  $TiO_2/PFN$ .

Tabla 12. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del tiempo y temperatura de tratamiento térmico de la capa activa.

Material	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volts)	I-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	$PCE_{max}$ (%)	$PCE_{av}$ (%)
TiO <sub>2</sub>	11.97	0.28	3.31	0.41	1.35	1.59
	11.92	0.40	4.71	0.42	1.97	
	11.81	0.28	3.26	0.42	1.37	
	12.39	0.33	4.11	0.43	1.77	
	12.04	0.30	3.59	0.41	1.49	
TiO <sub>2</sub> /PFN	13.01	0.60	7.82	0.55	4.29	3.90
	12.19	0.60	7.32	0.43	3.14	
	12.47	0.60	7.50	0.54	4.06	
	12.51	0.60	7.53	0.54	4.10	
	11.99	0.60	7.16	0.55	3.93	
PFN	11.35	0.42	4.77	0.32	1.54	1.52
	11.15	0.40	4.41	0.33	1.46	
	11.44	0.39	4.50	0.34	1.55	
	11.30	0.40	4.55	0.33	1.52	
	11.29	0.38	4.34	0.35	1.53	

Después de demostrar que la DCTE tenía un rendimiento superior, se optó por realizar la variación de la capa de PFN dentro de la DCTE. Para esto se depositó la capa de PFN a 1500, 2500, 3500, 4500 y 5500 RPM. Los datos del experimento pueden observarse en la Figura 33 y la Tabla 13. Se puede observar que la tendencia de la eficiencia promedio es disminuir al incrementar la velocidad de depósito del PFN, teniendo que a 1500 RPM la eficiencia es 4.32%, a 2500 RPM la PCE es de 4.28%, mientras que a 3500 RPM la PCE es de 4.26% y a 4500 y 5500 RPM encontramos las eficiencias más bajas, 4.01 y 4.15% respectivamente. Esta tendencia cambia para las eficiencias máximas, puesto que aumenta de 1500 RPM con PCE de 4.51% a 4.60% con 2500 RPM y a 4.68% con 3500 RPM, después de lo cual baja a 4.55% con 4500 RPM y luego a 4.50% cuando la velocidad de depósito es de 5500 RPM. La tendencia entre las  $J_{sc}$ , los  $V_{oc}$  y los FF no es completamente clara y no se ajusta a las tendencias vistas en las eficiencias. Excepto por las  $J_{sc}$  y las  $PCE_{max}$  que muestran cierta correlación al aumentar a 3500 RPM y posteriormente disminuir. La mejor celda construida tiene una capa de PFN depositada a 3500 RPM, con lo que se obtuvo una  $J_{sc}$  de 15.05 mA/cm<sup>2</sup>, con un  $V_{oc}$  de 0.58 volts, FF de 0.54 y  $PCE_{max}$  de 4.68%. Mientras tanto,

la mejor celda del mejor dispositivo (PCE promedio de 4.32%) obtuvo una  $J_{sc}$  de 14.35 mA/cm<sup>2</sup>, con un  $V_{oc}$  de 0.59 volts, FF de 0.53 y  $PCE_{max}$  de 4.51%. A pesar de que existe diferencia en las  $PCE_{max}$  esta se considera mínima (siendo de 0.17% respecto a la mejor celda) el promedio es mejor en el dispositivo con PFN depositado a 1500 RPM, por lo que se concluye que en este experimento es el mejor parámetro para este tipo de celdas.

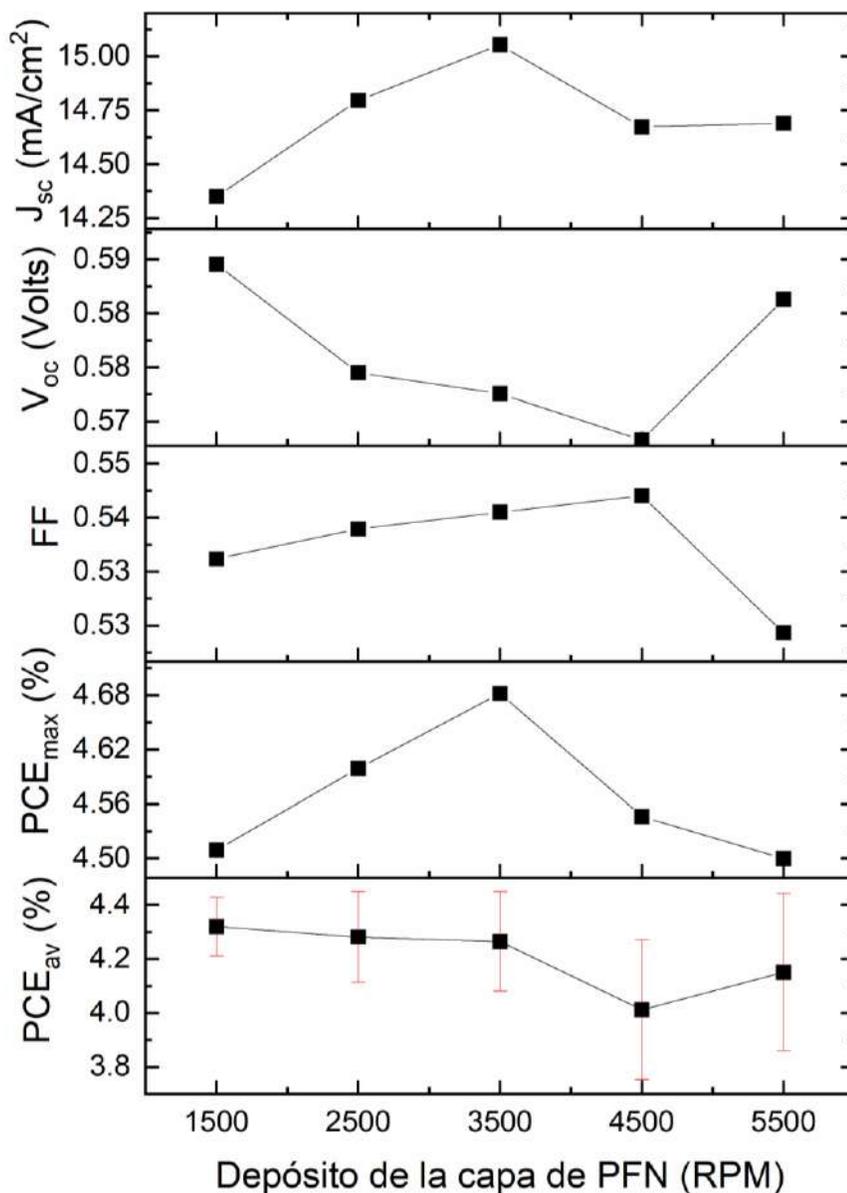


Figura 33. Curvas J-V de las celdas construidas variando la velocidad de depósito del PFN en dispositivos con DCTE.

Tabla 13. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación de la velocidad de depósito del PFN.

Material	PFN (RPM)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (Volts)	I-V (mW/cm <sup>2</sup> )	FF	$PCE_{max}$ (%)	$PCE_{av}$ (%)
PFN	1500	14.35	0.59	8.44	0.53	4.51	4.32
	2500	14.80	0.58	8.54	0.54	4.60	4.28
	3500	15.05	0.58	8.66	0.54	4.68	4.26
	4500	14.67	0.57	8.37	0.54	4.55	4.01
	5500	14.69	0.58	8.59	0.52	4.50	4.15

#### 10.2.4 Celda con sulfuro de germanio

Con los resultados obtenidos de los anteriores experimentos se realizó la incorporación de sulfuro de germanio (GeS<sub>2</sub>) en la capa activa. Se inició con un experimento exploratorio donde se varió el porcentaje de sulfuro desde 0.25% hasta 1.00% en la celda base de TiO<sub>2</sub>. La celda se construyó con los mejores parámetros encontrados. Los datos obtenidos se encuentran en la Figura 34 y la Tabla 14. Este primer experimento muestra una tendencia clara tanto en la  $PCE_{max}$  como en la Eficiencia promedio, donde al incrementar el porcentaje de sulfuro incrementa la eficiencia de conversión energética. Aunque la eficiencia máxima con sulfura al 0.50% y 0.75% es igual, se mejora el promedio en las celdas con sulfuro al 0.75%. La eficiencia máxima con 0.25% de sulfuro fue de 1.68%, subiendo a 2.18% cuando se incorporó el 0.50% de sulfuro y manteniéndose esta eficiencia con 0.75% de sulfuro para finalmente disminuir a 1.84% con el 1.00% de sulfuro. La tendencia se repite para la eficiencia promedio que se encuentra en 1.34% con 0.25% de sulfuro, subiendo a 1.86% con 0.50% de sulfuro y a 1.99% con el 0.75% de germanio para finalmente disminuir a 1.67% con 1.00% de sulfuro. También se observa que mientras la  $J_{sc}$  disminuye al incrementar el porcentaje de sulfuro, en el  $V_{oc}$  y el FF sucede lo contrario, puesto que aumentan al hacerlo la cantidad de sulfuro.

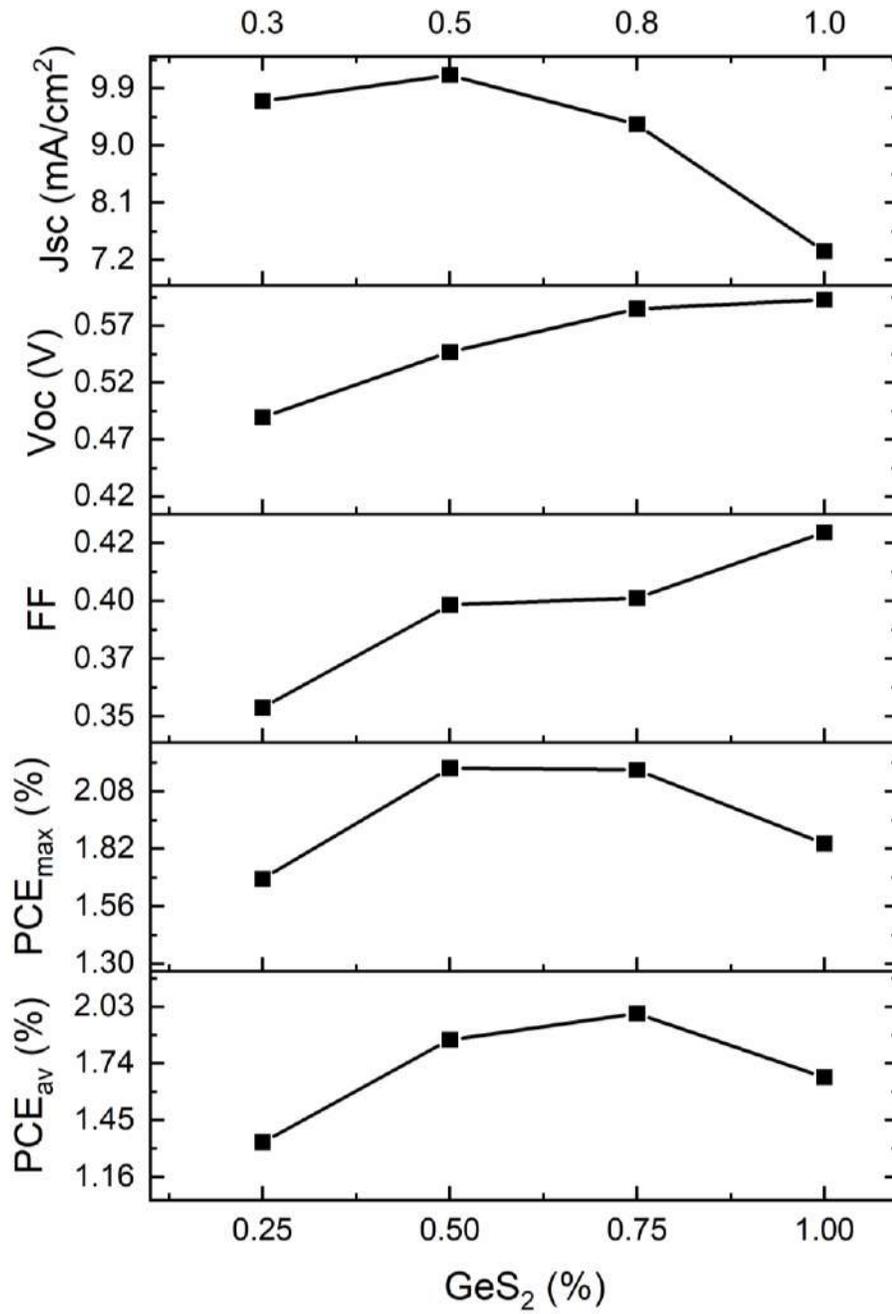


Figura 34. Curvas J-V de las celdas construidas con incorporación de  $\text{GeS}_2$  en diferentes porcentajes (0.25% a 1.00%).

*Tabla 14. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de variación del porcentaje en peso del GeS<sub>2</sub> en la capa activa.*

Material	GeS <sub>2</sub> (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (Volts)	FF	PCE <sub>max</sub> (%)	PCE <sub>av</sub> (%)
GeS <sub>2</sub>	0.25	9.70	0.49	0.36	1.68	1.34
	0.5	10.11	0.55	0.39	2.18	1.86
	0.75	9.33	0.59	0.40	2.18	1.99
	1	7.33	0.60	0.42	1.84	1.67

Un segundo experimento idéntico se realizó, pero esta vez agregando la DCTE con las mejores condiciones de TiO<sub>2</sub> y PFN. Nuevamente se varió el porcentaje de incorporación de sulfuro de germanio partiendo de 0.00% (como dispositivo referencia) e incrementando en intervalos de 0.25% hasta alcanzar 1.25% de sulfuro. Los datos obtenidos son mostrados en la Figura 35 y la Tabla 15. El dispositivo de referencia tiene una eficiencia relativamente similar al mostrado con la DCTE en las mejores condiciones (PCE<sub>max</sub> de 4.51% y 4.32% de promedio), obteniendo en esta ocasión un PCE<sub>max</sub> de 4.77% y 4.44% de promedio. La tendencia aparente mostrada tanto en la PCE<sub>max</sub> como en la PCE<sub>av</sub> es incrementar la eficiencia al incrementar el porcentaje de sulfuro: la eficiencia máxima con 0.25% de sulfuro es de 4.93%, incrementando a 4.98% con 0.50% de sulfuro, para posteriormente mantenerse en un valor cercano (4.99%) con 0.75% de sulfuro e incrementando a 5.03% con 1.00% de sulfuro, para después disminuir a 3.57% al agregar 1.25% de sulfuro. La eficiencia promedio no sigue la misma tendencia inicialmente pues tiene una eficiencia de 4.68% con 0.25%, disminuyendo a 4.59% a 0.50% de incorporación y manteniéndose en esta eficiencia con 0.75% de sulfuro, para después incrementar hasta 4.74% con 1.00% de sulfuros y finalmente caer hasta 3.57% con 1.25% de incorporación. En este caso los mejores resultados los obtenemos cuando se incorporó 1.00% de sulfuro de germanio obteniendo una PCE<sub>max</sub> de 5.03 y un promedio de 4.74%. La mejor celda obtuvo un J<sub>sc</sub> de 14.03 mA/cm<sup>2</sup>, con un V<sub>oc</sub> de 0.60 volts y un FF de 0.60. Sorprendentemente estos también son los mejores resultados obtenidos hasta

este punto, por lo que se considera que la incorporación de sulfuro de germanio en la capa activa juega un papel importante en la eficiencia de las celdas.

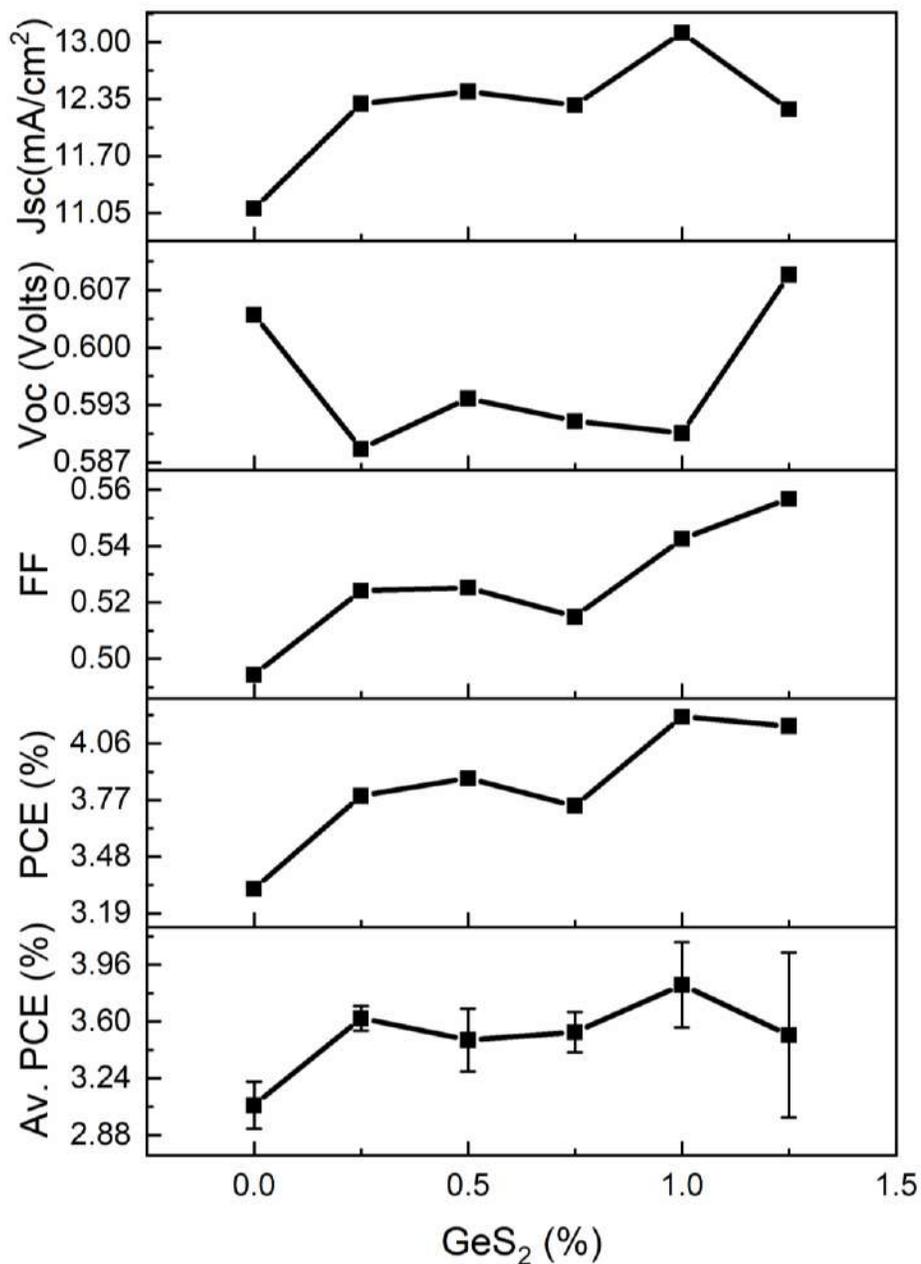


Figura 35. Curvas J-V de las celdas construidas variando el porcentaje de GeS<sub>2</sub> desde 0.00% (referencia) hasta 1.25%.

Tabla 15. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento ampliado de variación del porcentaje en peso del GeS<sub>2</sub> en la capa activa.

Material	GeS <sub>2</sub> (%)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (Volt)	FF	PCE <sub>max</sub> (%)	PCE <sub>av</sub> (%)
GeS <sub>2</sub>	0.00	14.01	0.60	0.56	4.76	4.44
	0.25	13.94	0.61	0.58	4.93	4.68
	0.50	14.04	0.62	0.58	4.98	4.59
	0.75	14.03	0.61	0.59	4.99	4.59
	1.00	14.03	0.60	0.60	5.03	4.74
	1.25	12.92	0.58	0.55	4.14	3.57

#### 10.2.5 Estabilidad y envejecimiento de celdas.

Se considera importante y primordial conocer la estabilidad y envejecimiento de las celdas en el tiempo, es decir, el tiempo de vida útil probable de las celdas. Para esto se realizó la medición de la PCE de dos de las mejores celdas construidas durante un intervalo de tiempo de acuerdo con la Tabla 16. La celda fue medida en las mismas condiciones, mientras que las condiciones de resguardo fueron a temperatura ambiente (20-25 °C), humedad relativa de 40±5% y selladas en vacío y en oscuridad. Las gráficas y los datos del experimento pueden ser consultados en la Figura 36, la Figura 37 y la Tabla 17. Se puede observar fácilmente la declinación de la eficiencia del dispositivo. La muestra 1 mostrada inició con una eficiencia del 3.66%, la cual disminuyó a 3.22% durante su segunda medición y a 3.02% durante la tercera. Al día 17 la muestra uno ya tenía una eficiencia del 1.94%, prácticamente la mitad de la eficiencia. Mientras tanto, la muestra 2 medida al inicio presentó una eficiencia del 3.51%, bastante cercana a la muestra 1, y al pasar los 17 días su eficiencia había disminuido a 3.46%. Con esto en mente se puede interpretar que existe una disminución de la eficiencia posiblemente por el uso y manipulación de la celda. Además, en la disminución de la muestra 1 se observa que esta es debida al decremento de la J<sub>sc</sub> principalmente y en segundo lugar al FF, mientras que el V<sub>oc</sub> se mantiene casi estable en 0.60 volts por un periodo prolongado de tiempo.

*Tabla 16. Cronograma de mediciones de las celdas para el experimento de estabilidad y envejecimiento.*

<b>Domingo</b>	<b>Lunes</b>	<b>Martes</b>	<b>Miércoles</b>	<b>Jueves</b>	<b>Viernes</b>	<b>Sábado</b>
	Muestra 1 Muestra 2		Muestra 1		Muestra 1	
	Muestra 1		Muestra 1		Muestra 1	
	Muestra 1		Muestra 1 Muestra 2		Muestra 1	
	Muestra 1		Muestra 1		Muestra 1	
	Muestra 1		Muestra 1		Muestra 1 Muestra 2	
	Muestra 1		Muestra 1		Muestra 1	
	Muestra 1		Muestra 1		Muestra 1	
	Muestra 1 Muestra 2					

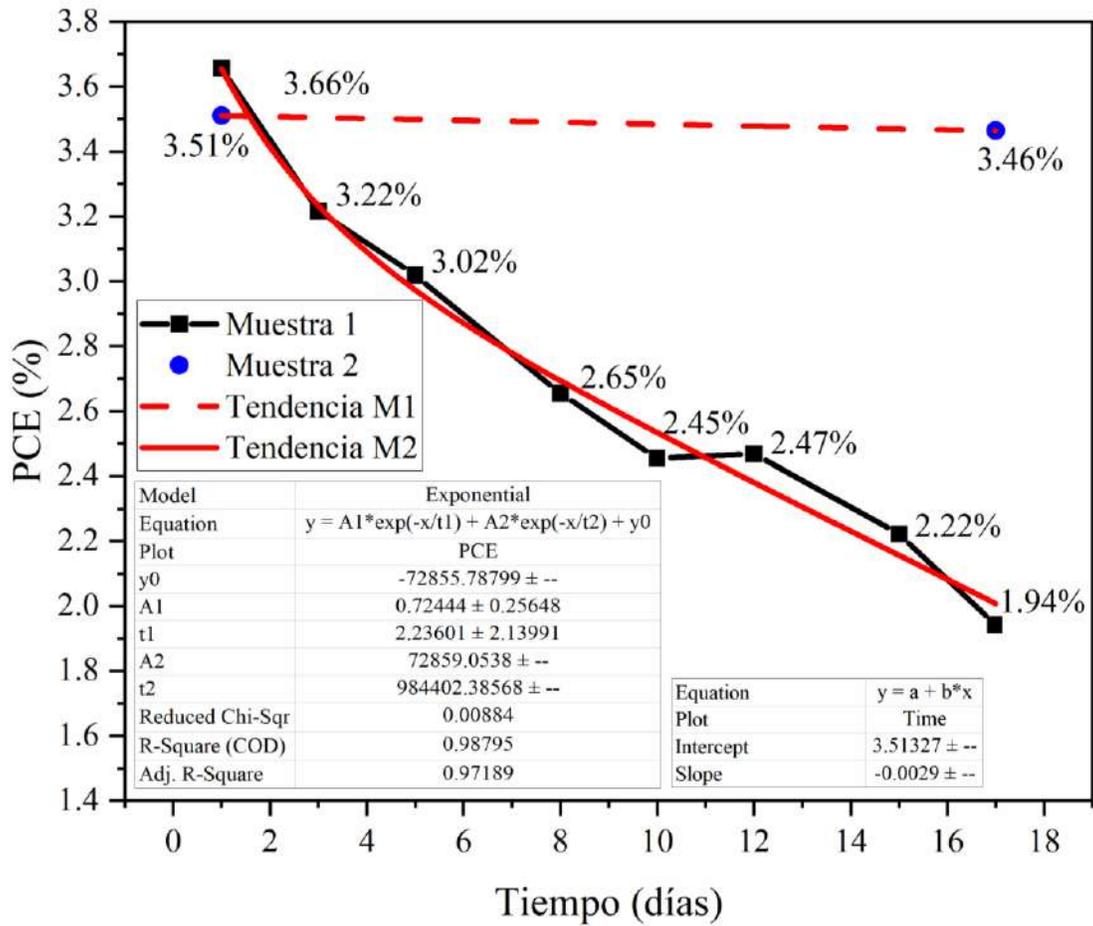


Figura 36. Comparativa de las eficiencias de las muestras 1 y 2 respecto al tiempo y curvas de tendencia del experimento de estabilidad y envejecimiento.

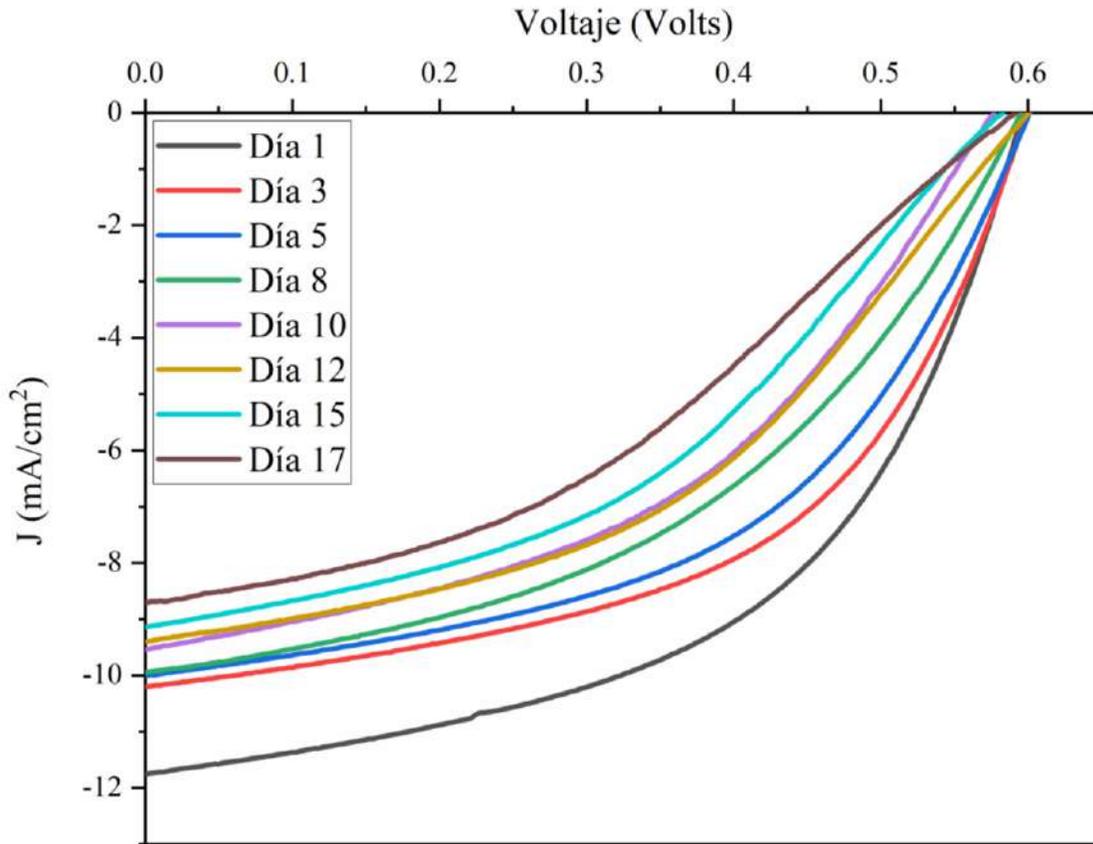


Figura 37. Curvas J-V de la muestra 1 del experimento de estabilidad y envejecimiento, desde el día 1 hasta el día 17.

Tabla 17. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de estabilidad y envejecimiento hasta el día 17.

Muestra	Tiempo (días)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (volts)	FF	PCE (%)
1	1	11.77	0.60	0.52	3.66
	3	10.20	0.60	0.53	3.22
	5	10.01	0.60	0.50	3.02
	8	9.95	0.60	0.45	2.65
	10	9.54	0.58	0.45	2.45
	12	9.40	0.60	0.44	2.47
	15	9.13	0.58	0.42	2.22
	17	8.71	0.59	0.38	1.94
2	1	12.08	0.58	0.50	3.51
	17	10.45	0.59	0.56	3.46

El experimento anterior se continuó hasta completar un intervalo de medición de 50 días. La continuación de este experimento puede observarse en la Figura 38 y la Tabla 18. Se aprecia que, aunque existen ciertas irregularidades en la disminución de la eficiencia, pues algunas veces se muestra mayor que en la medición anterior, hay una clara tendencia que puede ser utilizada para extrapolar y predecir el comportamiento de la celda en un tiempo más prolongado. En este caso, se ajustó la curva para que coincidiera lo mejor posible con la tendencia y la eficiencia inicial y final al día 50 (1.35%). Con esta línea de tendencia se predijo la PCE de la celda en 100 días, lo cual puede observarse en la Figura 39. En dicha figura la eficiencia simulada se ajusta bastante bien a la línea de tendencia, en realidad la disminución de la eficiencia simulada se muestra más lineal y muy parecida a la tendencia entre los días 30 y 50. La eficiencia al día 60 sería de 1.07%, mientras que en el día 70 la eficiencia rondaría el 0.82%. En los días 80 y 90 la eficiencia caería a 0.57% y 0.33%. Finalmente, a los 100 días la eficiencia sería de 0.08%, lo cual implicaría que la celda se encontraría completamente inservible para ese momento. Considerando que estas son estimaciones, tampoco dudaríamos que la celda fuera completamente ineficiencia después del día 90.

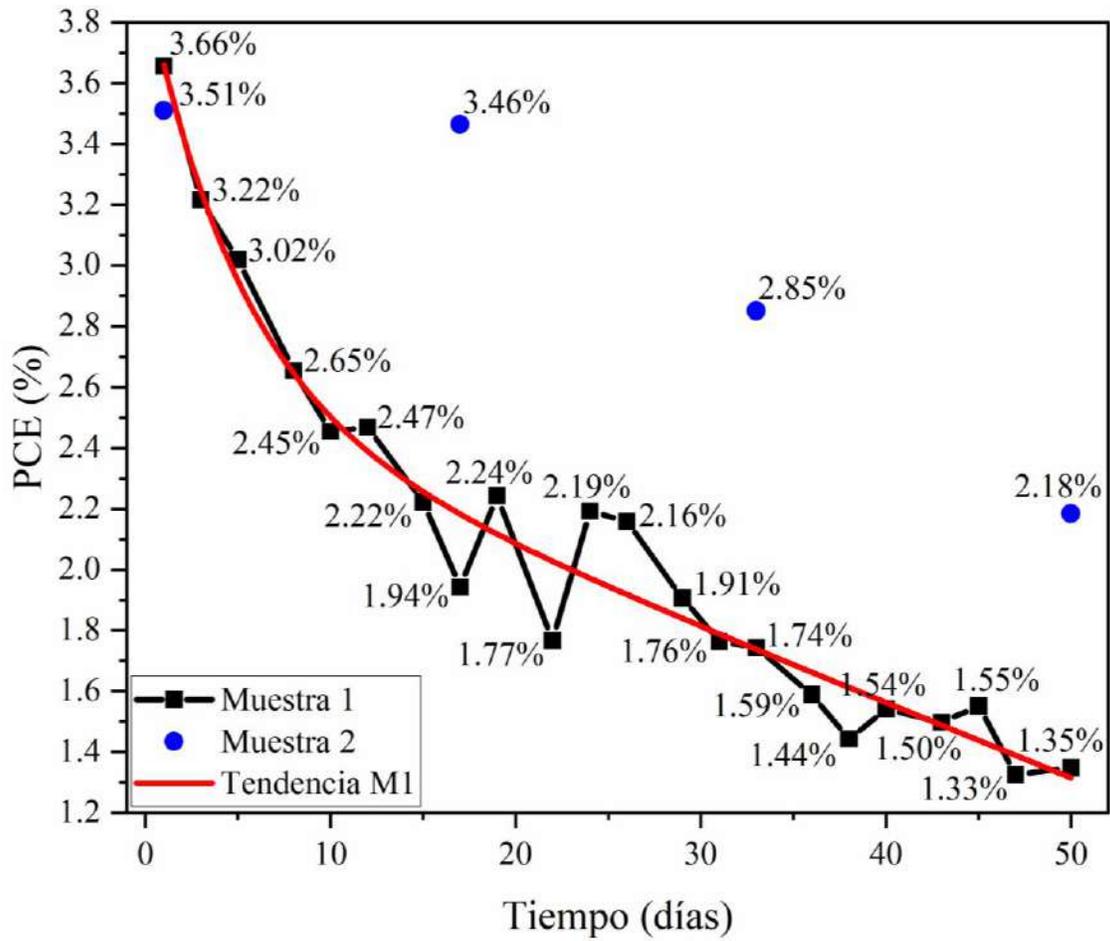
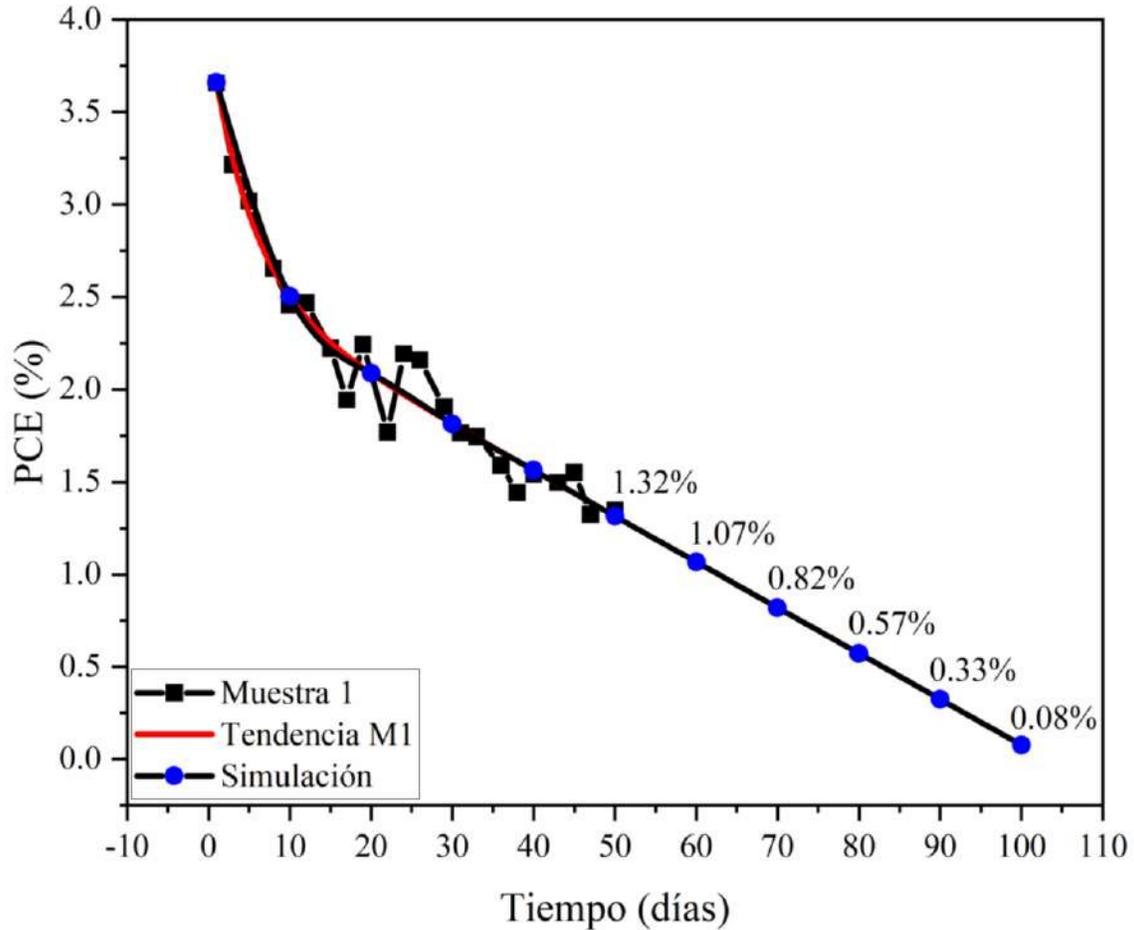


Figura 38. Comparativa de las eficiencias de las muestras 1 y 2 respecto al tiempo y curvas de tendencia del experimento de estabilidad y envejecimiento después de 50 días.

Tabla 18. Propiedades eléctricas de las celdas del experimento de estabilidad y envejecimiento hasta el día 50.

Muestra	Tiempo (días)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (volts)	FF	PCE (%)
1	1	11.77	0.60	0.52	3.66
	3	10.20	0.60	0.53	3.22
	5	10.01	0.60	0.50	3.02
	8	9.95	0.60	0.45	2.65
	10	9.54	0.58	0.45	2.45
	12	9.40	0.60	0.44	2.47
	15	9.13	0.58	0.42	2.22
	17	8.71	0.59	0.38	1.94
	19	9.00	0.59	0.42	2.24
	22	8.37	0.59	0.36	1.77
	24	8.81	0.60	0.42	2.19
	26	8.78	0.60	0.41	2.16
	29	8.46	0.60	0.38	1.91
	31	8.33	0.60	0.36	1.76
	33	8.25	0.60	0.35	1.74
	36	8.05	0.59	0.33	1.59
	38	8.01	0.59	0.31	1.44
	40	7.93	0.58	0.33	1.54
	43	7.84	0.57	0.34	1.50
	45	7.85	0.58	0.34	1.55
47	7.41	0.58	0.31	1.33	
50	7.46	0.58	0.31	1.35	
2	1	12.08	0.58	0.50	3.51
	17	10.45	0.59	0.56	3.46
	33	9.96	0.60	0.48	2.85
	50	9.09	0.59	0.41	2.18



*Figura 39. Eficiencia de la muestra 1 del experimento de estabilidad y envejecimiento respecto al tiempo y curva de tendencia después de 50 y curva simulada y prolongada hasta los 100 días.*

#### 10.2.6 Celda de área grande.

Otro punto importante es la construcción a gran escala de celdas orgánicas es la capacidad de producción de estas con área grande. Sin embargo, existe un problema en la mayoría de estos dispositivos, pues al incrementar el área la eficiencia disminuye considerablemente. Se determinó el efecto de eficiencia en celdas orgánicas de P3HT:PC<sub>61</sub>BM al variar el área efectiva. En la Figura 40 y la Tabla 19 se pueden observar los datos de este experimento. Podemos observar que la celda de menor área presenta una eficiencia de 4.23%, pero para la celda de 0.25 cm<sup>2</sup> la eficiencia cae abruptamente hasta 1.26%. La eficiencia en la celda

de 1 cm<sup>2</sup>, respecto a la anterior, disminuye poco la eficiencia obteniendo 1.16%, es decir 0.10% menos. Para la celda de 4 cm<sup>2</sup> la eficiencia es de 0.36%, lo cual nuevamente se considera una gran caída en la eficiencia. Sin embargo, después de esta las eficiencias parecen mantenerse más estables, aunque bastante bajas, obteniendo para la celda de 9 cm<sup>2</sup> una eficiencia de 0.22%, para la de 16 cm<sup>2</sup> una eficiencia de 0.20% y finalmente una eficiencia de 0.13% para la celda de 25 cm<sup>2</sup>.

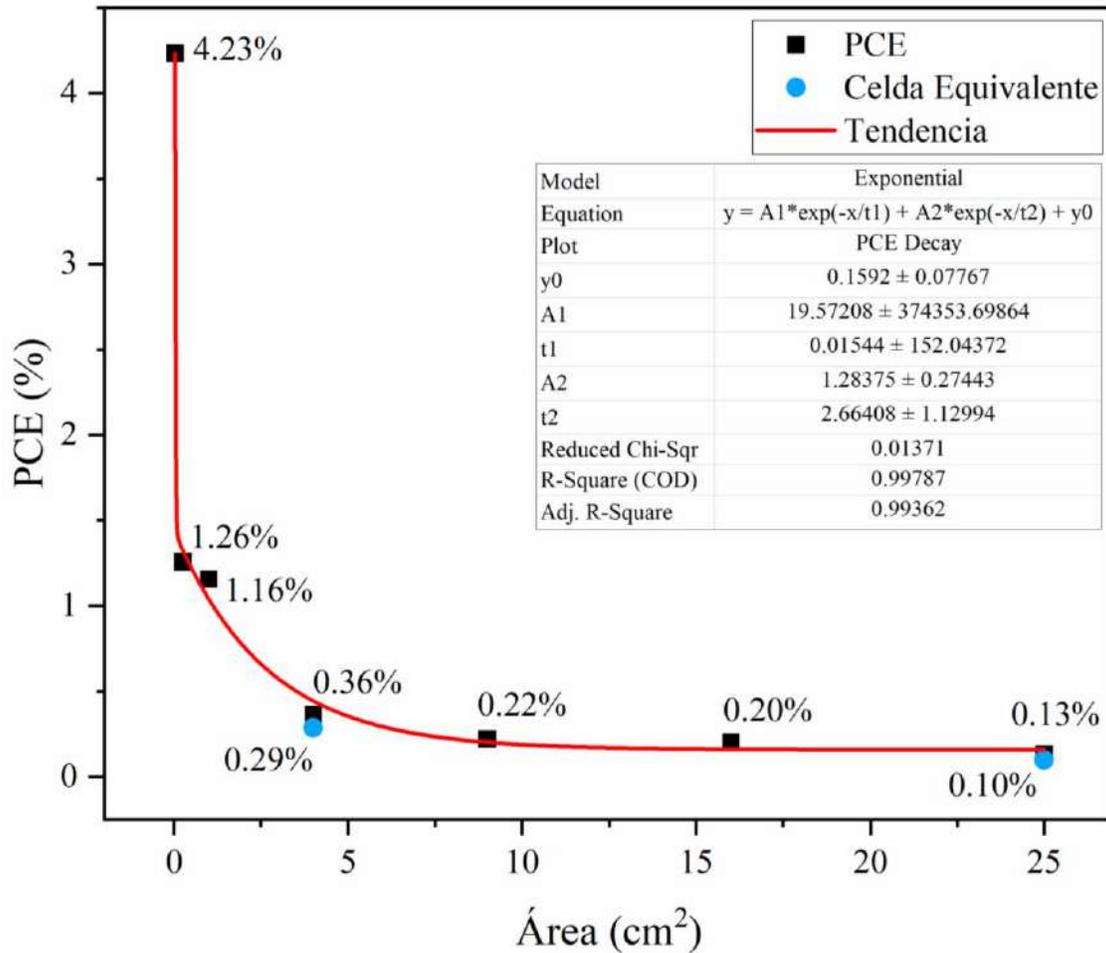


Figura 40. Eficiencia del experimento de celdas de área grande con área de 0.03, 0.25, 1, 4, 9, 16 y 25 cm<sup>2</sup> (forma simple) y dispositivos equivalentes de 4 y 25 cm<sup>2</sup>.

Tabla 19. Propiedades eléctricas de las celdas de área grande.

Dispositivo	Área (cm <sup>2</sup> )	I (mA)	J (mA/cm <sup>2</sup> )	V (volts)	FF	PCE (%)
Simple	0.03	0.39	12.32	0.59	0.58	4.23
	0.25	1.02	4.09	0.61	0.51	1.26
	1.00	4.13	4.13	0.59	0.47	1.16
	4.00	10.72	2.68	0.50	0.27	0.36
	9.00	15.62	1.74	0.49	0.26	0.22
	16.00	21.99	1.37	0.57	0.26	0.20
	25.00	22.88	0.92	0.58	0.25	0.13
Equivalente	4.00	7.22	1.80	0.51	0.31	0.29
	25.00	18.53	0.74	0.52	0.26	0.10

Además, se realizó el seguimiento de la eficiencia de las celdas de área grande respecto al tiempo. Debido a que la eficiencia de las celdas de 16 y 25 cm<sup>2</sup> se consideraba de por sí muy baja, se realizó dicho seguimiento únicamente para las celdas de 0.25, 1, 4 y 9 cm<sup>2</sup>. Estas se pueden observar en la Figura 41. La Tabla 20 muestra las propiedades eléctricas medidas de la celda de 1 cm<sup>2</sup>. Se observa que la eficiencia cae abruptamente los primeros 20 días para las muestras de 0.25 y 1 cm<sup>2</sup>, después de lo cual parece estabilizarse y encontrarse bastante cercana y por debajo a 0.2%. La caída de eficiencia para las celdas de 4 y 9 cm<sup>2</sup> es más lenta y por tanto más estable en el tiempo. Sin embargo, a los 50 días todas las celdas tienen una eficiencia por debajo del 0.10%. Esta es prácticamente la eficiencia que la muestra de 0.03 cm<sup>2</sup> mostró a los 100 días de acuerdo con nuestra simulación. Se puede observar que el incremento del área efectiva de la celda disminuye considerablemente la eficiencia de conversión energética y mermando además el tiempo de vida útil de la misma.

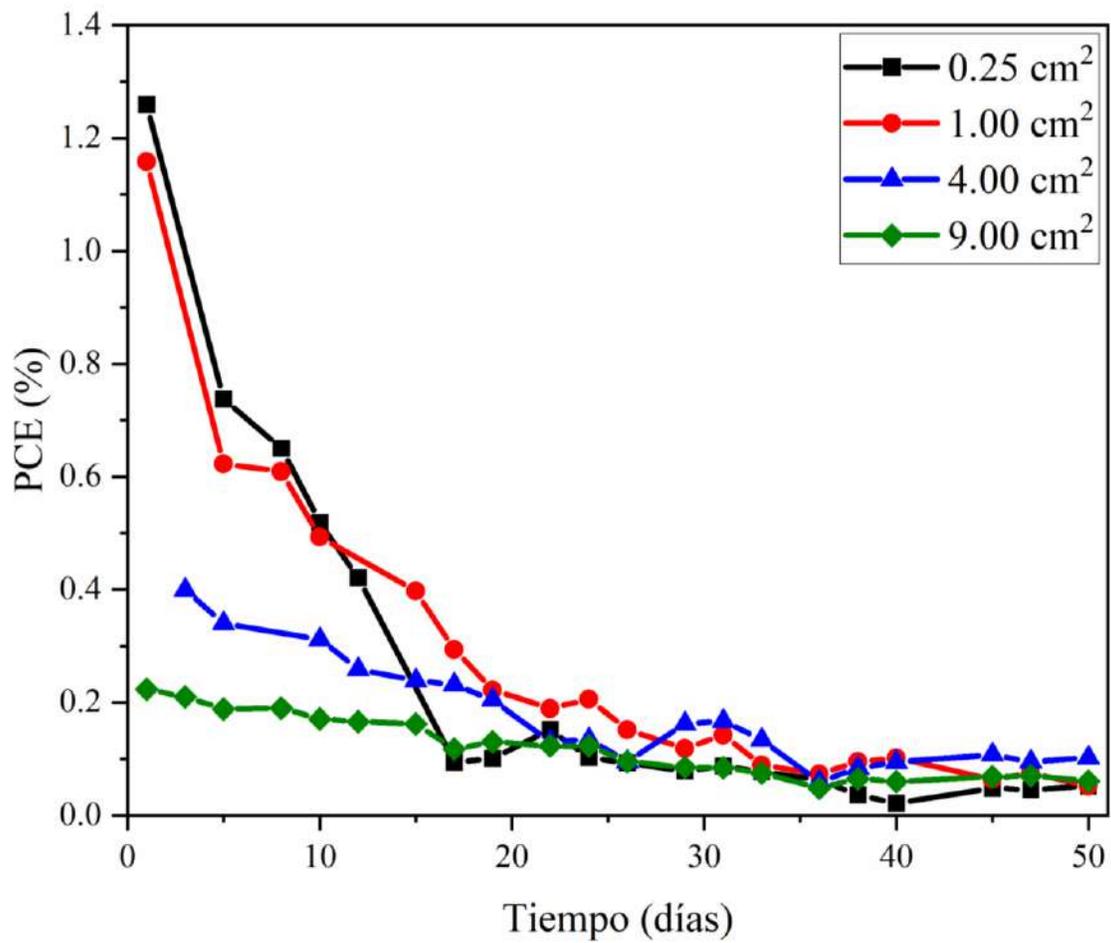


Figura 41. Eficiencias del experimento de estabilidad y envejecimiento de celdas de área grande de 0.25, 1, 4 y 9 cm<sup>2</sup>.

Tabla 20. Propiedades eléctricas de las celdas de 1 cm<sup>2</sup> en el experimento de estabilidad y envejecimiento.

Tiempo (días)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (volts)	FF	PCE (%)
1	4.14	0.59	0.47	1.16
5	3.42	0.60	0.30	0.62
8	3.38	0.59	0.30	0.61
10	3.16	0.49	0.32	0.49
15	2.92	0.42	0.32	0.40
17	2.71	0.42	0.26	0.29
19	2.41	0.39	0.23	0.22
22	2.32	0.45	0.18	0.19
24	2.33	0.43	0.21	0.21
26	1.92	0.41	0.19	0.15
29	1.70	0.39	0.18	0.12
31	1.92	0.34	0.22	0.14
33	1.33	0.33	0.20	0.09
36	1.07	0.33	0.20	0.07
38	1.46	0.34	0.19	0.10
40	1.46	0.38	0.18	0.10
45	1.04	0.38	0.16	0.06
47	1.23	0.34	0.18	0.08
50	0.94	0.31	0.18	0.05

### 10.3 CARACTERIZACIÓN COMPLEMENTARIA DE LOS DISPOSITIVOS

#### 10.3.1 Mediciones de EQE

##### 10.3.1.1 Celda Base

Las curvas de “Eficiencia Cuántica Externa” (“EQE” por sus siglas del inglés “*External Quantum Efficiency*”) del dispositivo se muestran en la Figura 42. La EQE medido fue de alrededor del 23 % y los cambios observados en la EQE son directamente proporcionales al PCE del dispositivo. Además, la EQE exhibe fotocorriente en el rango de longitud de onda de 300 a 650 nm, lo cual es consistente con la absorción UV-Vis de la mezcla P3HT:PC<sub>61</sub>BM (Figura 12).

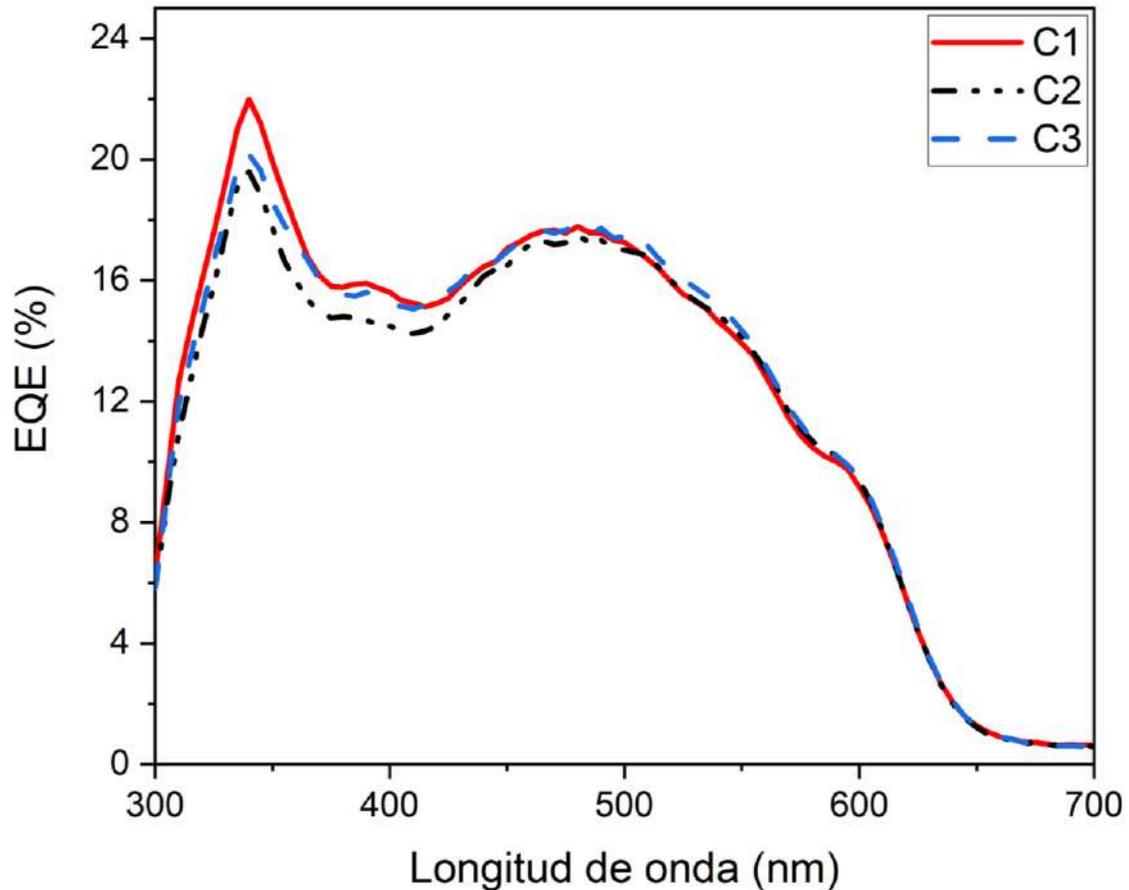


Figura 42. Espectros de EQE de las celdas base.

### 10.3.1.2 Celda con DCTE

La Figura 43 muestra la curva de EQE para la muestra con un área de  $0.03 \text{ cm}^2$ , que fue la mejor. La EQE medida mostró una eficiencia baja en el rango de 300 nm a 400 nm, por debajo del 15 %, y corresponde al rango de absorbancia  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ . Por otro lado, en el rango de absorbancia P3HT de 400 nm a 650 nm, hay un buen EQE y en este rango tenemos el EQE máximo, que es 33.5% a 510 nm. Dado que EQE se define como el flujo de electrones extraídos dividido por el flujo de fotones incidentes en la celda solar, es posible estimar que la mayoría de los fotones se convierten con mayor eficiencia en el intervalo de 400 a 630 nm [131], [132].

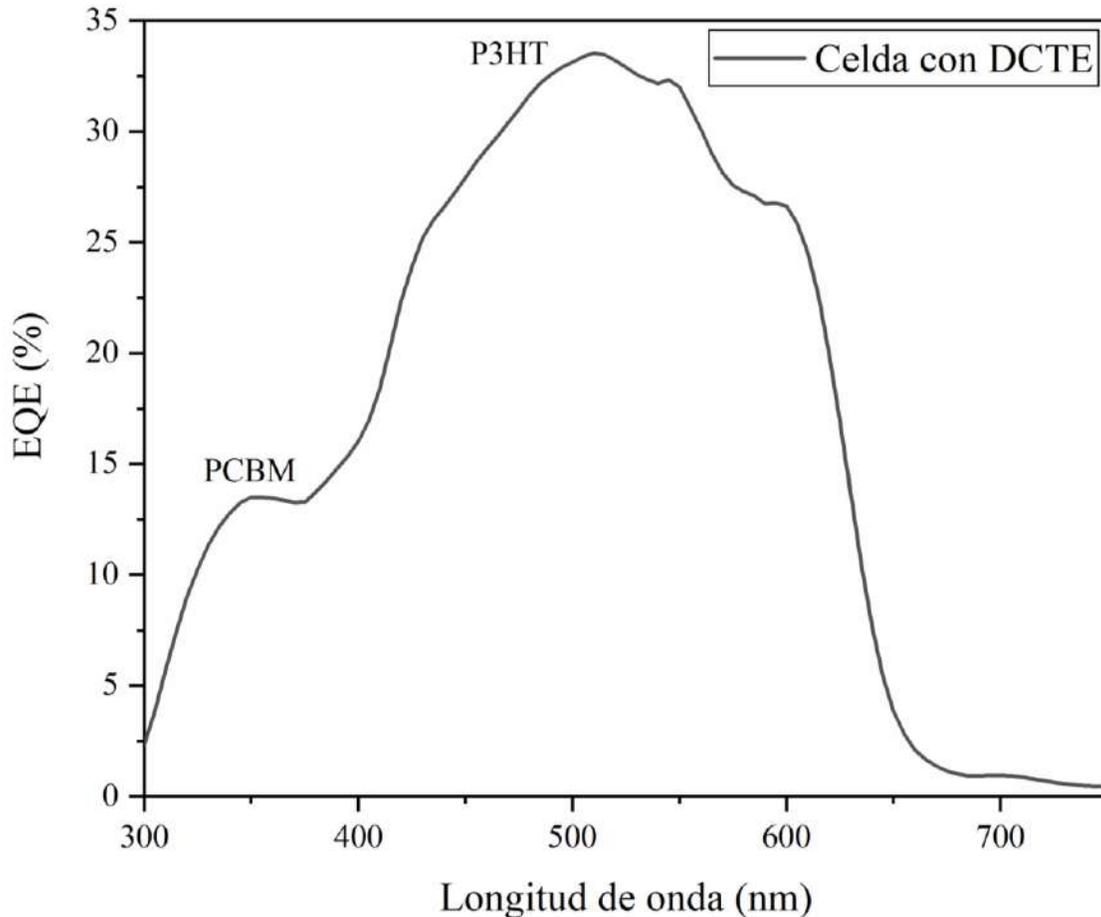


Figura 43. Espectros de EQE de la mejor celda del experimento de DCTE y área de  $0.03 \text{ cm}^2$ .

### 10.3.1.3 Celda con sulfuro de germanio

Las curvas de EQE de la mejor celda para cada dispositivo se muestran en la Figura 44. La EQE medida fue de alrededor del 30 % y los cambios observados en la EQE son directamente proporcionales a la PCE del dispositivo. Sin embargo, debe aclararse que mientras que el EQE de un dispositivo se define como el flujo de electrones extraídos dividido por el flujo de fotones incidentes en la celda solar en funcionamiento, el PCE se define como la relación entre la potencia eléctrica de salida ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y FF) y la potencia óptica de entrada (intensidad de la luz incidente) que incluye las pérdidas de potencia debidas a la diferencia de tensión externa aplicada y la energía de los fotones emitidos, así como las pérdidas de tensión por

las resistencias internas (resistencias en serie y en derivación), por lo que que el EQE y el PCE pueden diferir [131], [133]. Además, es posible ver que la fotocorriente EQE en la longitud de onda tiene un rango de 300 a 650 nm, lo cual es consistente con la absorción UV-Vis de las mezclas que se muestran en la Figura 12. De acuerdo con esto, PC<sub>61</sub>BM exhibe una absorción de 300 nm a 400 nm y el rango entre 400 nm y 650 nm se atribuye a la transición electrónica  $\pi$ - $\pi^*$  del polímero P3HT. El mejor EQE, alrededor del 33 %, se obtuvo con las células con 0.25 % en peso y 0.50 % en peso. Se puede observar una disminución de EQE% en el intervalo correspondiente a PC<sub>61</sub>BM al aumentar el porcentaje de GeS<sub>2</sub>, mientras que se obtiene una ganancia de EQE% en el intervalo de absorción de P3HT. Inicialmente es posible describir este efecto como una contribución del azufre de las nanopartículas en los anillos de tiofeno de P3HT produciendo enlaces S-S [132]. Otra razón importante del aumento del EQE% en el intervalo de absorción de P3HT es que precisamente en este intervalo se encuentra la mayor intensidad del espectro solar, por lo que si una celda solar logra absorber una mayor cantidad de luz en este intervalo, el EQE % será mayor [134]. Teniendo en cuenta que el germanio no absorbe una cantidad significativa de luz en esta región, se crean espacios dentro de la capa activa donde la luz (en este rango del espectro) puede transportarse y absorberse más fácilmente hacia la interfaz de los polímeros donantes y aceptores donde se produce la disociación del excitón [20–21].

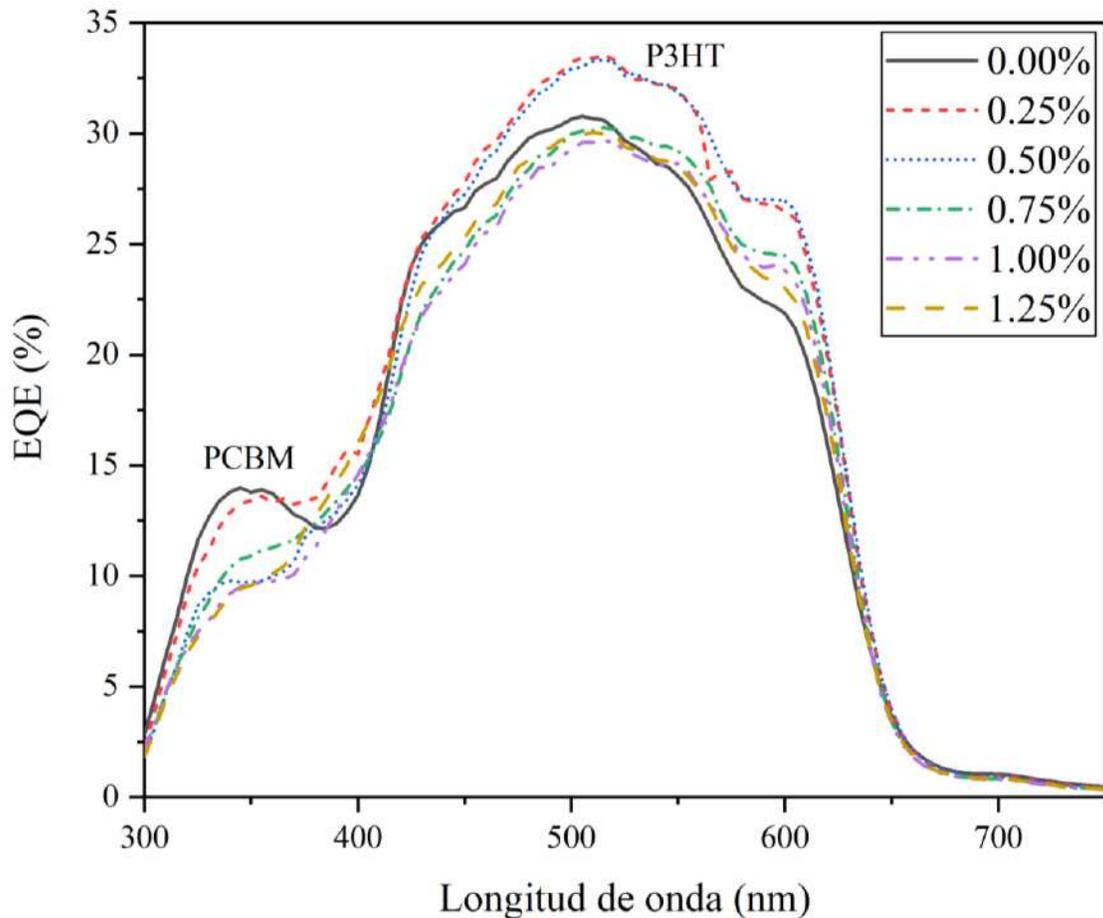


Figura 44. Espectros de EQE de las celdas con incorporación de  $\text{GeS}_2$  en porcentajes desde 0.00% (referencia) hasta 1.25%.

### 10.3.2 Mediciones de impedancia

#### 10.3.2.1 Celdas con sulfuro de germanio

Para estudiar propiedades eléctricas adicionales, las celdas se caracterizaron utilizando curvas de Mott-Schottky y diagramas de Nyquist. La Figura 45 muestra las curvas de Mott-Schottky para celdas de sulfuro de nano-germanio, mientras que la Figura 46 muestra diagramas de Nyquist para las mismas celdas. Las curvas de Mott-Schottky muestran una variación en la adición de  $\text{GeS}_2$  en las celdas, ya que la pendiente descrita entre el rango de -1.5 voltios a 0.3 voltios disminuye a medida que aumenta el porcentaje de sulfuro de 0.00% en peso a 1.00% en peso. Cabe señalar que las pendientes de las curvas pertenecientes a

los porcentajes de 0.25% y 0.50% de nanopartículas de GeS<sub>2</sub> son relativamente similares, mientras que la pendiente correspondiente al 1.25% parece ser mayor que la del 1.00%. Esto último parece correlacionarse con las tendencias observadas en las eficiencias solares encontradas en los dispositivos. En la Figura 45, el voltaje incorporado ( $V_{bi}$ ) se estimó extendiendo las pendientes al eje de abscisas. Sólo se consideró como  $V_{bi}$  el valor proporcionado con el intercepto de la línea prolongada con el eje X. La Tabla 21 muestra los valores estimados de  $V_{bi}$  para cada celda. Los valores obtenidos tienen correlación con las tendencias vistas anteriormente para otros parámetros eléctricos, ya que aumentan cuando aumenta el porcentaje de sulfuro. El valor mínimo corresponde a la celda a la que no se le agregó azufre, presentando un  $V_{bi}$  de 0.43 voltios, mientras que el valor máximo de  $V_{bi}$  alcanzado fue de 0.55 voltios, que corresponde a la celda con 1.00% en peso de GeS<sub>2</sub>. Después de este valor, el voltaje cae a 0.52 voltios con disulfuro de germanio al 1.25% en peso. Teniendo en cuenta que el voltaje incorporado es la diferencia de los niveles de Fermi en los semiconductores de tipo p y n antes de que se unieran, es posible inferir que la adición de GeS<sub>2</sub> podría estar modificando la diferencia en los niveles de energía entre los polímeros donantes-aceptores (entre el HOMO de P3HT y el LUMO de PC<sub>61</sub>BM) y la eficiencia con la que los excitones se disocian y transportan los portadores de carga.

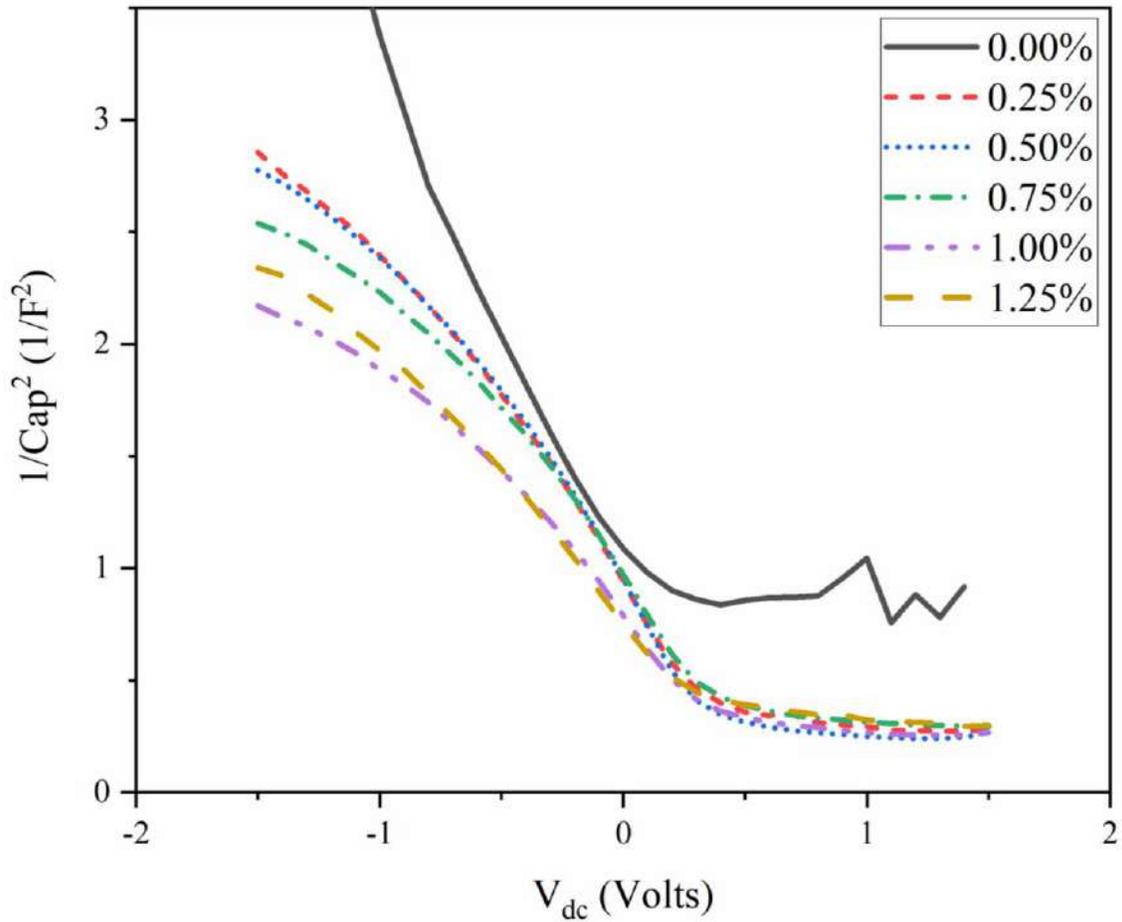


Figura 45. Curvas Mott-Schottky de las celdas construidas con incorporación de  $GeS_2$  desde 0.00% (referencia) hasta 1.25%.

Con los diagramas de Nyquist de la Figura 46 y utilizando el software “Gamry Echem Analyst” para simular el comportamiento de la celda como circuito eléctrico y poder predecir la  $R_s$  y la  $R_{sh}$  que se aprecian en la Tabla 21. El valor de  $R_s$  se puede obtener incluso directamente de la gráfica, ya que este valor representa matemáticamente la diferencia entre el primer punto descrito por la curva y el origen en el eje X, mientras que el valor de  $R_{sh}$  es función del radio y de la forma de la curvatura también medida en el eje X. En la Figura 46, según los diagramas de Nyquist, el inicio de todas las curvas con  $GeS_2$  es prácticamente el mismo, o al menos lo suficientemente cercano entre sí, estando estas por debajo de los 60 ohms y cuyos valores puntuales se muestran en la Tabla 21, observándose que

cambian de un mínimo de 48.06 ohms cuando hay una incorporación de GeS<sub>2</sub> de 1.00 % a un máximo de 59.99 ohms cuando la incorporación de sulfuro es de 0.25 % en peso. Se notará, entonces, que no existe una correlación directa entre la resistencia en serie y el porcentaje de sulfuro de germanio en la capa polimérica. Por otro lado, los radios descritos por las curvas en el gráfico de Nyquist (Figura 45) son variados y se puede observar la diferencia en los valores de R<sub>sh</sub> obtenidos (Tabla 21). El R<sub>sh</sub> mínimo corresponde a 245.6 ohms con 1.25% en peso de GeS<sub>2</sub>, mientras que el segundo valor más bajo corresponde a 259.4 ohms obtenidos cuando se agrega 0.50% en peso. Sin embargo, el R<sub>sh</sub> máximo encontrado es de 5841 ohms correspondiente al dispositivo sin nanopartículas de GeS<sub>2</sub>, mientras que el segundo valor más alto de 432.8 ohms se obtiene al incorporar 0.75 wt% de sulfuro en la capa polimérica. Aunque la tendencia en este parámetro no es clara, pero es posible observar que el R<sub>sh</sub> disminuye al agregar GeS<sub>2</sub>, en comparación con el que no tiene dicho compuesto, por lo que se podría considerar una mejora en este parámetro cuando las nanopartículas están presentes. Finalmente, se puede observar que la densidad efectiva de los portadores de carga (N<sub>a</sub>-N<sub>d</sub>) se ve favorecida por la adición de GeS<sub>2</sub> en la capa activa. Se puede ver que sin la adición de este compuesto hay una densidad de portadores de carga de 1.87x10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>. Al agregar 0.25wt%, se obtuvo una densidad de portador de 2.98x10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>, sin embargo, al 0.50wt%, dicha densidad bajó a 2.65x10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>. A pesar de esto, la tendencia es que la N<sub>a</sub>-N<sub>d</sub> aumenta a medida que aumenta el porcentaje de GeS<sub>2</sub>, ya que con 0.75wt%, 1.00wt% y 1.25wt% la densidad efectiva de portadores aumenta a 3.16x10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>, 3.83x10<sup>17</sup> /cm<sup>3</sup> y 3.96x10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

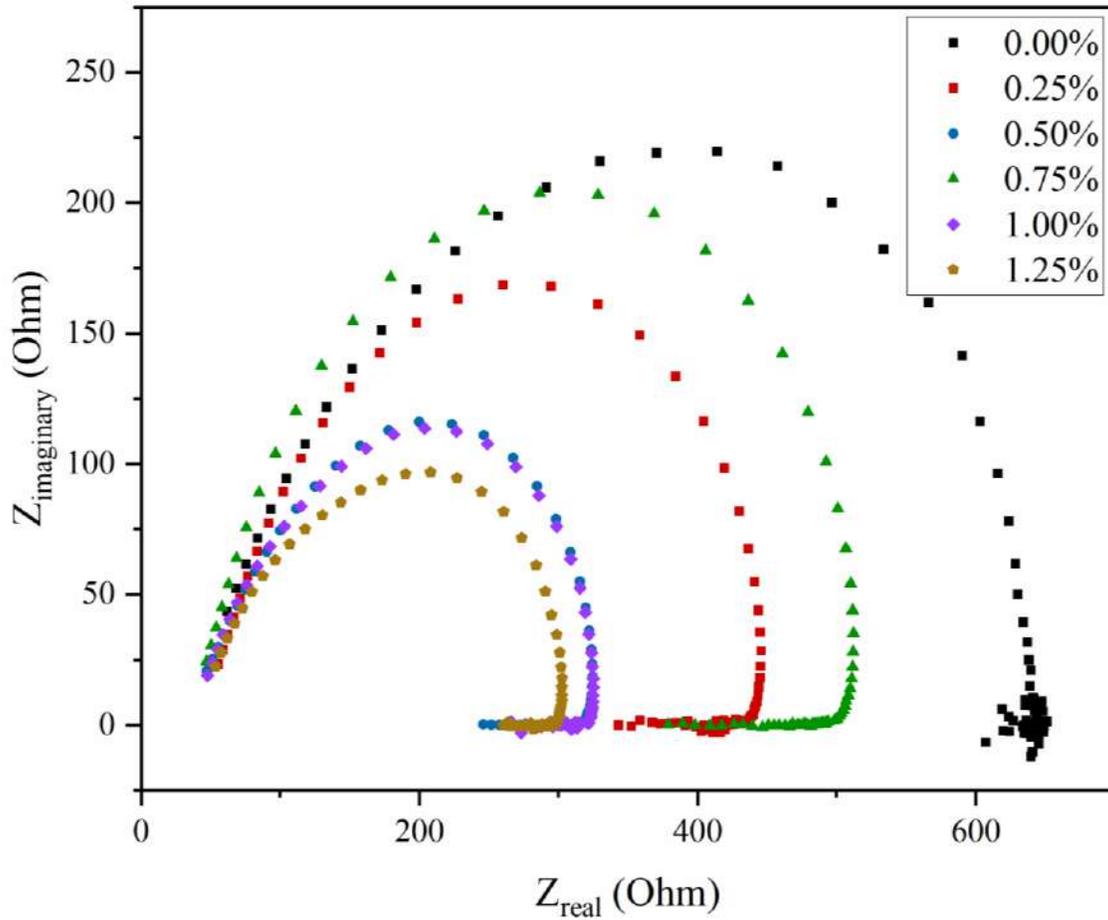


Figura 46. Diagramas de Nyquist de las celdas construidas con incorporación de  $\text{GeS}_2$  desde 0.00% (referencia) hasta 1.25%.

Tabla 21. Propiedades eléctricas de las celdas solares con configuración  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{PFN}/\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}:\text{GeS}_2/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ .

<b>GeS<sub>2</sub></b> <b>(%)</b>	<b>V<sub>bi</sub></b> <b>(volts)</b>	<b>R<sub>sh</sub></b> <b>(ohm)</b>	<b>R<sub>s</sub></b> <b>(ohm)</b>	<b>N<sub>a</sub>-N<sub>d</sub></b> <b>(1/cm<sup>3</sup>)x10<sup>17</sup></b>
0.00	0.43	584.1	58.88	1.87
0.25	0.49	367.4	59.99	2.98
0.50	0.45	259.4	49.57	2.65
0.75	0.54	432.8	48.69	3.16
1.00	0.55	267.8	48.06	3.83
1.25	0.52	245.6	58.92	3.96

### 10.3.2.2 Celdas de área grande

En la Figura 47 y la Figura 48 se aprecian los diagramas de Mott-Schottky y Nyquist, mientras que la Tabla 22 muestra el voltaje incorporado ( $V_{bi}$ ), las  $R_s$ , las  $R_{sh}$  y la  $N_a-N_d$  calculados utilizando estas parcelas. En el diagrama de Nyquist, es posible estimar el  $V_{bi}$  extrapolando el intervalo donde la curva describe una línea recta a cero en el eje de ordenadas. Los resultados se aprecian en la Tabla 22, en la que se observa que el  $V_{bi}$  es inversamente proporcional al área de la celda. El  $V_{bi}$  está asociado con la capacidad de disociar el excitón y la probabilidad de recombinación del portador de carga. Mientras tanto, la concentración efectiva de portadores de carga se puede estimar mediante la pendiente de la línea y usando la Ecuación (2), donde  $q$  es la carga de los portadores y  $\epsilon$  y  $\epsilon_0$  son propiedades intrínsecas de la capa polimérica. Con esto se obtiene el número de portadores de carga efectivos generados en la capa activa.

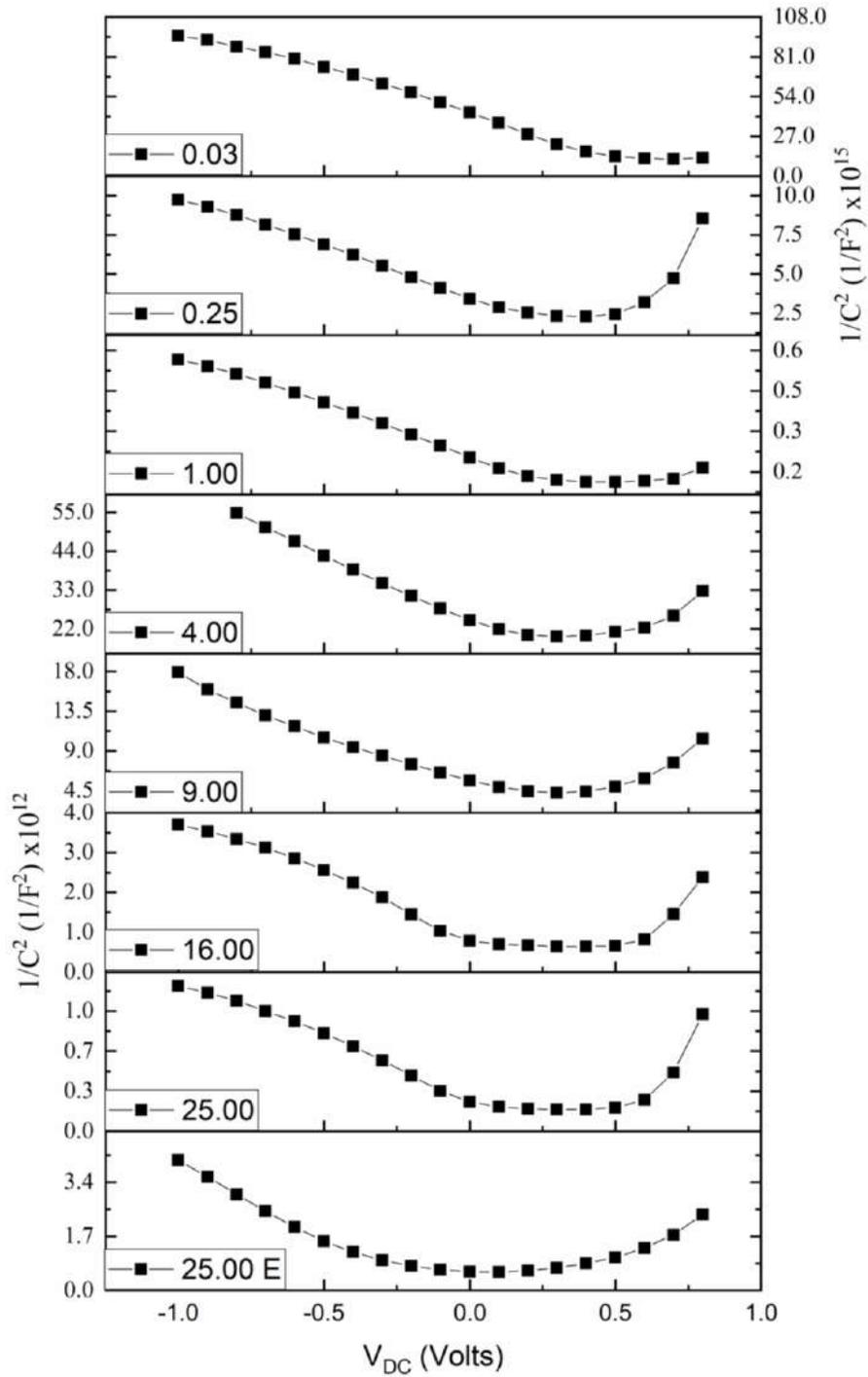


Figura 47. Curvas Mott-Schottky de las celdas construidas de área grande con áreas de 0.03, 0.25, 1, 4, 9, 16 y 25  $cm^2$ .

Por otro lado, los diagramas de Nyquist están cerca del origen, lo que indica resistencias en serie bajas. En efecto, salvo el  $R_s$  de 52.15 ohms de la celda de 0.03 cm<sup>2</sup> de área, las celdas de 0.25 cm<sup>2</sup> o más de área muestran una resistencia en serie en un rango entre 20 y 30 ohms, siendo la celda de área de 25 cm<sup>2</sup> de una sola forma, la que mejor resistencia obtuvo en serie (20.17 ohms). Las resistencias en serie baja muestran un excelente transporte, mínimas imperfecciones entre capas y excelente contacto interfacial. Además, se aprecia que la curvatura y la longitud del radio descrito por dicha curva generalmente disminuye a mientras el área de la celda incrementa. Radios pequeños o curvas mal definidas son indicativos de baja resistencia en paralelo. De hecho, cuando calculamos estas resistencias, observamos que la resistencia en paralelo disminuía a medida que aumentaba el área. La mejor resistencia en paralelo la alcanzó la celda de tamaño pequeño (0.03 cm<sup>2</sup>), que tuvo un valor de  $212.4 \times 10^3$  ohms. Altas resistencias en paralelo indican una buena disociación del excitón, transporte correcto de portadores de carga desde la capa activa a las CTE y baja recombinación de portadores de carga. Vemos que con mayor área tienen una menor resistencia paralela, prácticamente 200 veces menor que la de menor área. Las celdas de 0.25 cm<sup>2</sup>, 1 cm<sup>2</sup>, 16 cm<sup>2</sup> y 25 cm<sup>2</sup> obtuvieron resistencias en paralelo de  $1.46 \times 10^3$ ,  $8.06 \times 10^3$ ,  $1.45 \times 10^3$  y  $1.83 \times 10^3$  ohms, respectivamente. Podemos ver que las resistencias más bajas las muestran las celdas de 4 cm<sup>2</sup> y 9 cm<sup>2</sup> con  $0.52 \times 10^3$  y  $0.27 \times 10^3$  ohms, respectivamente. Por su parte, la celda equivalente de 25 cm<sup>2</sup> tiene prácticamente la misma resistencia en serie que la celda de 1 cm<sup>2</sup>, posiblemente porque esta celda equivalente es la unión de 25 celdas de 1 cm<sup>2</sup> de tamaño. Sin embargo, la resistencia en paralelo es mejor en esta celda que las celdas de 0.25 cm<sup>2</sup> a 25 cm<sup>2</sup> ya que obtuvo un  $R_{sh}$  de  $48.12 \times 10^3$  ohms, lo que podría verse favorecido por el arreglo de celdas en paralelo.

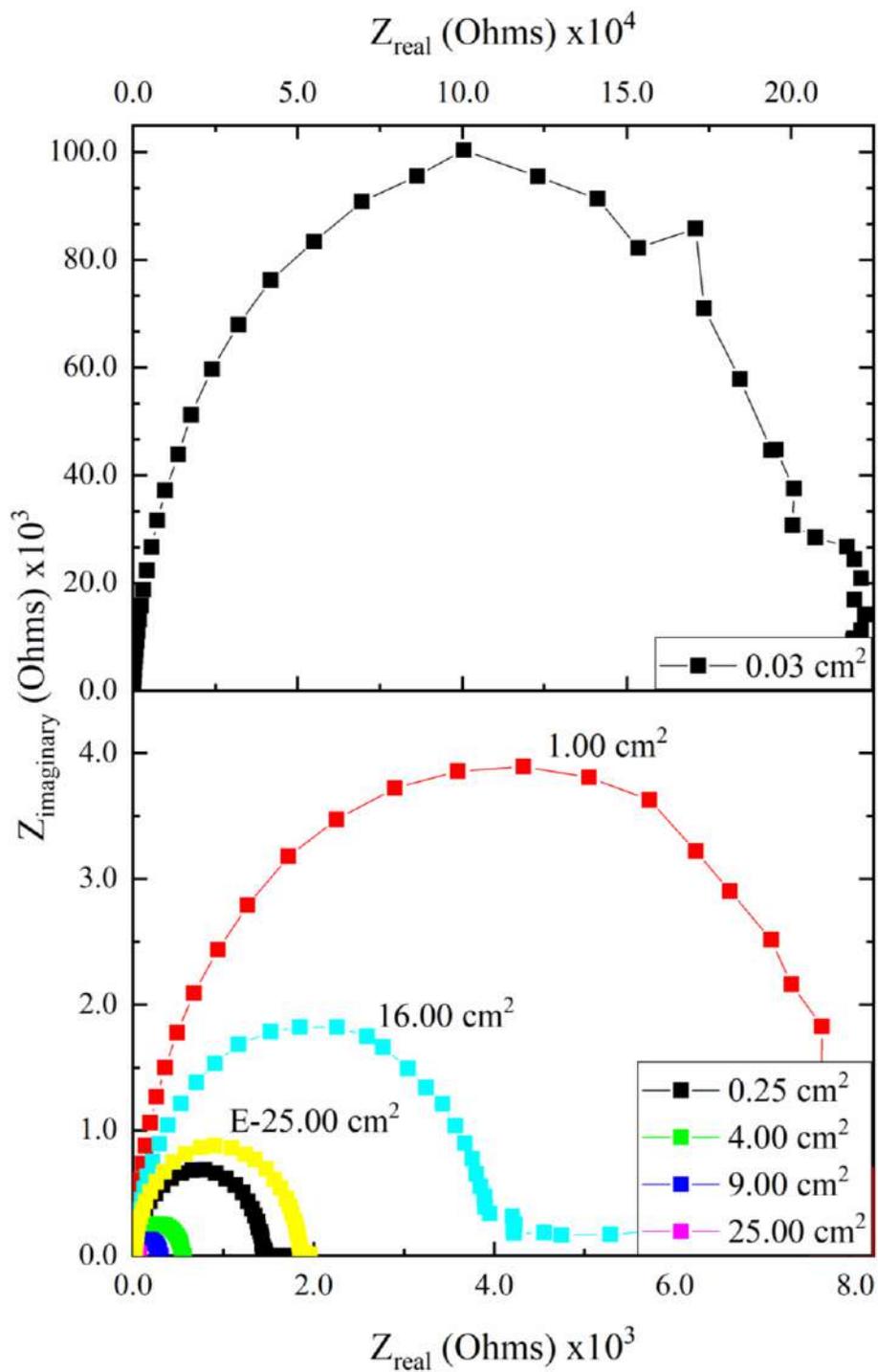


Figura 48. Diagramas de Nyquist de las celdas construidas de área grande con áreas de 0.03, 0.25, 1, 4, 9, 16 y 25  $\text{cm}^2$ .

Tabla 22. Propiedades eléctricas de acuerdo a las gráficas Mott-Schottky y Nyquist del experimento de celdas de área grande.

Área (cm <sup>2</sup> )	V <sub>bi</sub> (volts)	R <sub>s</sub> (ohms)	R <sub>sh</sub> x10 <sup>3</sup> (ohms)	N <sub>a</sub> -N <sub>d</sub> x10 <sup>25</sup> (1/cm <sup>3</sup> )
0.03	0.60	52.15	212.40	0.07
0.25	0.52	24.52	1.46	0.71
1.00	0.51	24.83	8.06	11.07
4.00	0.60	26.82	0.52	122.51
9.00	0.55	29.55	0.27	472.08
16.00	0.20	26.83	1.45	1317.86
25.00	0.18	20.17	1.83	3889.09
E-25.00	0.00	24.91	48.12	1317.86

### 10.3.3 Voltamperometría Cíclica

#### 10.3.3.1 Celdas con sulfuro de germanio

La parte medular de este trabajo de tesis es demostrar si existe influencia en los niveles energéticos de la capa activa al agregar el sulfuro de germanio. Para determinar esto se utilizó voltamperometría cíclica para obtener información de los niveles HOMO y LUMO del P3HT y del PC<sub>61</sub>BM. Se realizó el depósito de capas de P3HT y de PC61BM sobre FTO, y se realizaron las mediciones de voltamperometría cíclica cuyos resultados son mostrados en la Figura 49 y la Figura 50, respectivamente. Podemos observar que en ambas figuras que el barrido se hizo en ambos sentidos: la línea negra muestra el ciclo iniciando hacia un potencial negativo (reducción), mientras que la línea roja punteada muestra el ciclo iniciando hacia un potencial positivo (oxidación). Se realizó esto ya que en pruebas exploratorias se encontró que al completarse el ciclo la muestra se encontraba deteriorada y por tanto la medición podría no representar los valores reales. Claramente se ve una diferencia cuando se invierte el sentido del barrido del potencial y se observan diferentes pendientes, las cuales son importantes para el cálculo del E<sub>g</sub> del material. Aunque prácticamente todas las curvas lucen similares al realizar la determinación de los potenciales de reducción y oxidación de ambos materiales vemos que existe variación partiendo desde la muestra de referencia con 0.00% hacia la muestra con 1.00% de sulfuro de germanio.

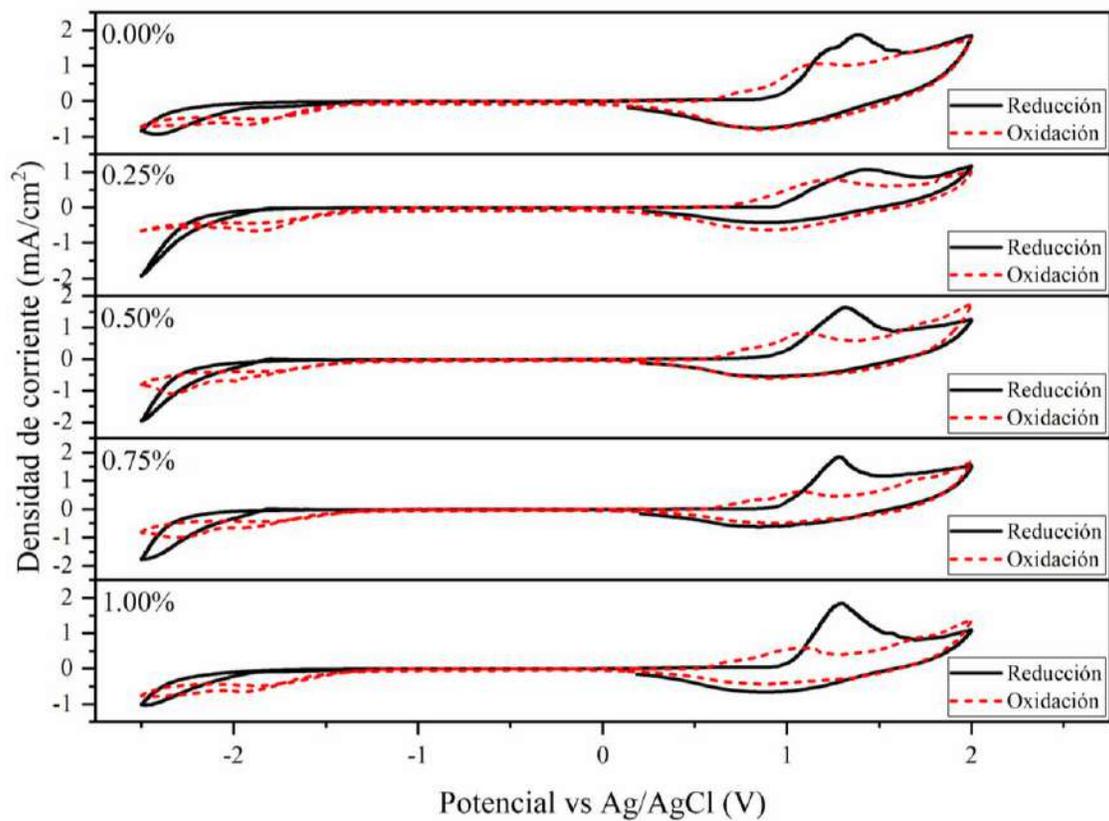


Figura 49. Curvas de Reducción/Oxidación de P3HT con variación de porcentaje de sulfuro de 0.00% a 1.00% obtenidas mediante voltamperometría cíclica.

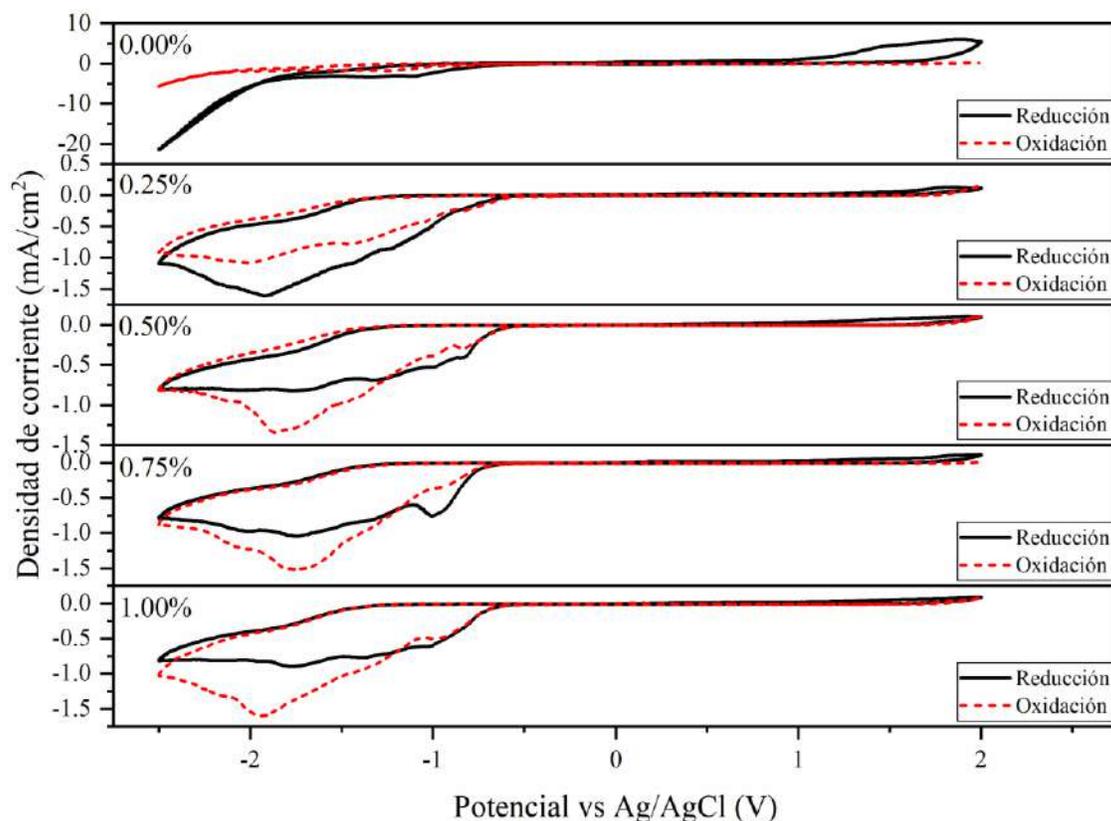


Figura 50. Curvas de Reducción/Oxidación de  $PC_{61}BM$  con variación de porcentaje de sulfuro de 0.00% a 1.00% obtenidas mediante voltamperometría cíclica.

En la Tabla 23 y la Figura 51 se observan los resultados de las gráficas de la Figura 49 y la Figura 50. Con los potenciales de reducción y oxidación y considerando los valores de referencia de los compuestos marca Ossila fue posible homologar y obtener el equivalente HOMO y LUMO del P3HT y del  $PC_{61}BM$ . Con estos valores fue posible calcular también el ancho de banda prohibido para cada caso, además de la diferencia  $\Delta LUMO$  y el  $V_{oc}$  teórico para cada par de polímeros.

Considerando los “valores de referencia” del distribuidor Ossila y consultados en su página oficial (<https://www.ossila.com/>) vemos que para el P3HT el HOMO debería encontrarse en -5.20 eV y un LUMO de -3.20 eV, con lo cual se obtiene un ancho de banda prohibida de 2.0 eV, mientras que para el  $PC_{61}BM$  el HOMO se encuentra en -6.10 eV y el LUMO en -3.70 eV con un ancho de banda prohibida

de 2.4 eV. La diferencia energética entre el LUMO del donador y el LUMO del aceptor se calculó de 0.50 eV, mientras que el  $V_{oc}$  teórico máximo que podría alcanzar la celda solar sería de 1.50 eV. Al contrastar estos valores con nuestra referencia, donde los polímeros no tienen sulfuro de germanio incluido vemos que el HOMO se encuentra en -5.20 eV, pero el LUMO está en -3.32 eV, lo cual reduce el  $E_g$  a 1.88 eV. Repitiéndose esto el HOMO y el LUMO del PC<sub>61</sub>BM se encuentran en -6.10 eV y -3.70 eV, respectivamente, con lo que el  $E_g$  calculado es de 2.25 eV. El  $\Delta$ LUMO encontrado experimentalmente es de 0.53 eV, mientras que el  $V_{oc}$  fue de 1.35 eV.

Cuando se adiciona sulfuro de germanio en el P3HT vemos que muestran una tendencia, pues el HOMO, el LUMO y el  $E_g$  comienzan a subir hacia 0.50 wt% de GeS<sub>2</sub> y después baja nuevamente hasta llegar a 1.00 wt% de GeS<sub>2</sub>. El HOMO pasa a -4.80 eV con 0.25 wt% y sube a -4.70 eV, para después disminuir a -4.78 eV a 0.75 wt% y a -5.13 eV a 1.00 wt%. El LUMO tiene un comportamiento algo parecido, pero con menor intensidad, pues se mantiene cerca de la muestra de 0.00 wt% (-3.20 eV) disminuyendo a -3.31 eV para las muestras de 0.50 wt% y 0.75 wt%, aunque para 0.25 wt% fue de -3.32 eV y para 1.00 wt% fue de -3.35 eV. Por las variaciones obtenidas mayoritariamente en el HOMO vemos que el  $E_g$  siguió la misma tendencia, con la referencia de 0.00 wt% teniendo un valor de 1.88 eV y disminuyendo a 1.57 y 1.39 eV para las muestras de 0.25, 0.50 wt%, para después incrementar a 1.47 y 1.77 eV para las muestras de 0.75 y 1.00 wt%, sin embargo, encontrándose aún debajo de la referencia de 0.00 wt%.

Con las muestras de PC<sub>61</sub>BM no es tan notoria la tendencia, donde el HOMO parece solo disminuir: -6.14, -6.21, -6.28 y -6.22 eV para las muestras de 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00 wt%, respectivamente. En tanto el LUMO se mantiene con -3.75/-3.76 eV para las muestras de 0.25, 0.50 y 0.75 wt%, estando por debajo del LUMO de referencia de -3.85 eV. Si embargo, la muestra con 1.00 wt% se acercó lo suficiente al valor de referencia teniendo un LUMO de -3.83 eV. Con estos valores el  $E_g$  se observa que inicialmente incrementa desde 0.00 wt% con un  $E_g$  de 2.25 eV y subiendo a 2.39, 2.45 y 2.52 eV cuando se incrementa el GeS<sub>2</sub> a

0.25, 0.50 y 0.75 wt%, respectivamente, posteriormente disminuyendo hasta 2.39 eV para la muestra con adición de germanio de 1.00 wt%.

La idea inicial de la hipótesis de este trabajo es que al cambiar estos valores podríamos disminuir el  $\Delta$ LUMO de la capa activa. Este valor es considerado como la energía necesaria para disociar un excitón en un par electrón-hueco. Se sabe que teóricamente la energía mínima necesaria para lograr esta disociación es de 0.3 eV, por lo cual, disminuirla haría más eficiente la celda solar al disminuir las pérdidas energéticas consumiendo solo la energía exacta para llevar a cabo esta acción. La referencia de Ossila mostraría una energía de 0.50 eV, pero nuestra referencia de 0.00% muestra un valor de 0.53 eV, lo cual provocaría mayores pérdidas. Afortunadamente este valor disminuye al agregar sulfuro de germanio, obteniendo valores de 0.52, 0.46, 0.45 y 0.47 V para las muestras con 0.25, 0.50, 0.75 y 1.00 wt%, respectivamente. Aunque incrementa un poco en la celda de 1.00 wt% sigue estando por debajo de la referencia. Curiosamente el  $V_{oc}$  teórico máximo también disminuiría, pero nuevamente encontrándose por debajo de la referencia. Paradójicamente, si observamos los  $V_{oc}$  obtenidos experimentalmente en la Figura 35 y la Tabla 15, el  $V_{oc}$  incrementa al incrementar el porcentaje de sulfuro de 0.60 V a 0.61 y luego a 0.62 (muestras con 0.25 y 0.50 wt%), para posteriormente disminuir a 0.61 y 0.60 (para las muestras de 0.75 y 1.00 wt%). Si consideramos en  $N_a-N_d$  mostrado en la Tabla 21 encontraríamos que tenemos una mayor concentración de portadores de carga al incrementar el porcentaje de GeS<sub>2</sub> debido a la disminución del  $\Delta$ LUMO, mejorando la capacidad de disociar el excitón en pares electrón-hueco, permitiendo mejorar a su vez el  $V_{oc}$  experimental y acercándose más al  $V_{oc}$  teórico por la diferencia de los niveles energéticos. Sin embargo, luego el  $V_{oc}$  experimental disminuye cuando el  $V_{oc}$  teórico incrementa, esto debido a que sigue incrementando la densidad de portadores de carga en la capa activa y ya no es posible transportar tantos portadores de carga, lo cual se observa como una disminución de la resistencia en paralelo mostradas en la Tabla 21. Precisamente, la resistencia en paralelo incrementa hacia 0.50 wt% y 0.75 wt% posteriormente disminuye hacia 1.00%.

Tabla 23. HOMO y LUMO calculado de las muestras de P3HT y PCBM usando los datos de voltamperometría cíclica.

GeS <sub>2</sub>	P3HT (eV)			PC <sub>61</sub> BM (eV)			Energía (V)	
	HOMO	LUMO	E <sub>g</sub>	HOMO	LUMO	E <sub>g</sub>	ΔLUMO	V <sub>oc</sub>
Ref ossila	-5.20	-3.20	2.00	-6.10	-3.70	2.40	0.50	1.50
0.00%	-5.20	-3.32	1.88	-6.10	-3.85	2.25	0.53	1.35
0.25%	-4.80	-3.23	1.57	-6.14	-3.75	2.39	0.52	1.05
0.50%	-4.70	-3.31	1.39	-6.21	-3.76	2.45	0.46	0.93
0.75%	-4.78	-3.31	1.47	-6.28	-3.76	2.52	0.45	1.02
1.00%	-5.13	-3.35	1.77	-6.22	-3.83	2.39	0.47	1.30

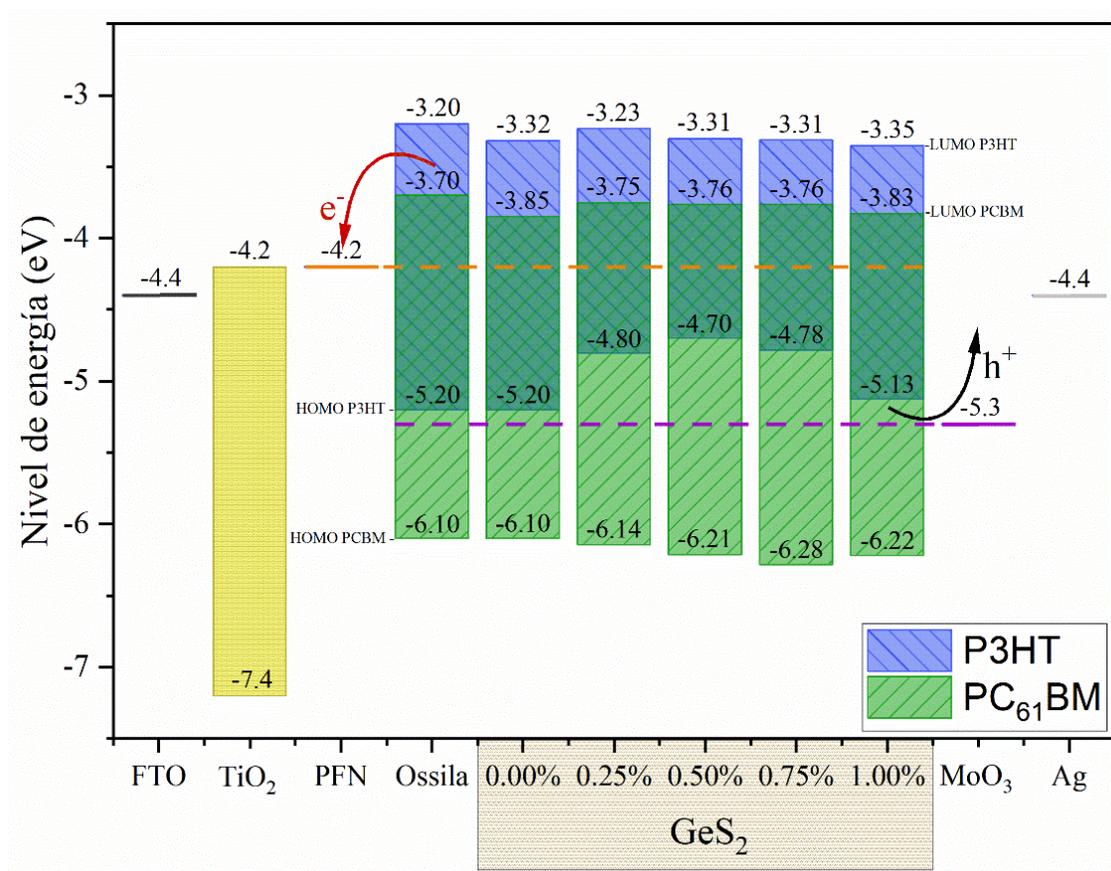


Figura 51. Diagrama de niveles energéticos de las celdas solares propuestas incluyendo los valores de HOMO y LUMO de referencia y calculados en la Tabla 23 para el P3HT y el PC<sub>61</sub>BM.

Si ahora consideramos el diagrama de niveles energéticos de la celda solar mostrados en la Figura 51 vemos que los portadores de carga negativos deben

desplazarse hacia la derecha partiendo desde el LUMO del P3HT hacia el LUMO del PC<sub>61</sub>BM, siendo importante que el  $\Delta$ LUMO sea lo más bajo posible, pero permitiendo la disociación del excitón. En este punto las muestras con 0.25 y 0.75 wt% tienen los mejores valores. Posteriormente se desplazan los portadores de carga negativos hacia el PFN, el cual tiene una función trabajo de -4.2 eV. En este punto las mejores muestras serían las de 0.00 y 1.00 wt% y seguidas muy de cerca por las muestras de 0.25, 0.50 y 0.75%, aunque llevando la ventaja las últimas dos. Posteriormente seguirían su camino hacia el TiO<sub>2</sub> con una banda de valencia de -4.2 eV y finalmente hacia el FTO con función trabajo de -4.4 eV.

En contraparte, los portadores de carga positivos deberían dar el salto desde el HOMO del PC<sub>61</sub>BM hacia el HOMO del P3HT. Aunque no debería suponer algún problema para cualquiera de las muestras, quienes tendrían la ventaja aquí serían las muestras de 0.00 y 1.00 wt%. Sin embargo, aunque el siguiente salto es hacia la capa de MoO<sub>3</sub> con una función trabajo de -5.3 eV, recordemos que esta capa es relativamente pequeña, con un espesor aproximado de 10 nm, y el mecanismo de transporte prevaleciente hacia la capa de plata con una función trabajo de -4.4 eV es mediante tunelamiento cuántico, por lo que pareciera más importante que el HOMO del P3HT estuviera lo más cerca posible de la función trabajo de la plata. Si consideramos esta afirmación como cierta, entonces nuevamente las muestras con 0.25, 0.50 y 0.75 wt% tienen la ventaja sobre las muestras de 0.00 y 1.00 wt%. Incluso considerando esto, cualquiera celda con sulfuro de germanio logra superar a la celda de referencia. Además, en este caso la mejor celda solar sería nuevamente la celda con 0.50 wt%. A pesar de esto, existe la probabilidad de que no se lleve a cabo el tunelamiento cuántico en su totalidad, es por esto que la variación entre las muestras es relativamente mayor cuando se aleja el HOMO del P3HT de la función trabajo del MoO<sub>3</sub>. Esto explica a su vez porqué se logra un mayor FF en estas celdas, respecto a las celdas con menor porcentaje de sulfuro, siendo este el que finalmente ha significado una diferencia en la PCE<sub>max</sub> y obteniendo la menor  $\sigma$ .

## 11. CONCLUSIONES

Las capas de  $\text{TiO}_2$ , PFN y  $\text{MoO}_3$  mostraron buenas propiedades para ser consideradas como capas transportadoras de electrones y huecos. Todas presentaron transmisiones sobre el 80%, además de tener excelentes valores de rugosidad. Además, se demostró que son bastante homogéneos los depósitos de estas capas. En el caso de las capas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MoO}_3$  mostraron espectros Raman y XRD similares a la literatura consultada. En tanto la capa activa de P3HT:PC<sub>61</sub>BM mostró una buena absorción en el intervalo de 300 a 650 nm. Este intervalo de absorción permite utilizar las capas de  $\text{TiO}_2$  y PFN como transportadoras de electrones ya que no interfieren con la absorción de la capa activa. Además, la capa activa mostró un espectro Raman similar al consultado en literatura. Aunque la rugosidad de la capa de acuerdo con las mediciones AFM es relativamente alta, el depositar la capa transportadora de huecos ( $\text{MoO}_3$ ) usando PVD permite realizar un depósito homogéneo que cubra por completo la capa activa. Es por esta razón que se considera que usar el sistema PVD para el depósito de la CTH es ideal en estas condiciones.

Las celdas desarrolladas mostraron buenas propiedades eléctricas donde se determinó que espesores altos de la capa activa (250 nm) y espesores cercanos a los 70 nm para el  $\text{TiO}_2$  eran adecuados para estos. En tanto para las capas de PFN y  $\text{MoO}_3$ , espesores cercanos a 10 nm son los ideales. Se recomienda además que el lavado de los sustratos utilizados sea mediante baño sónico usando jabón, acetona y etanol, durante 15 minutos cada uno. Los resultados mostraron que la doble capa transportadora de electrones de  $\text{TiO}_2$ /PFN permitía mejorar sustancialmente la PCE de los dispositivos solares, superando por casi el doble cuando estas capas se depositan individualmente. Además, en cuanto a los tiempos y temperaturas de tratamiento se recomienda realizar tratamiento térmico de la capa de  $\text{TiO}_2$  a 550°C por 1 hora para alcanzar su fase Anatasa. Para el PFN se recomienda una temperatura cercana a 100 °C por 10 min, con lo cual se cumplió el primero objetivo que consistía en determinar las mejores condiciones de depósito de este material. La capa activa debe ser tratada a 100 °C por 10 minutos. Finalmente, ya construida la celda no se recomienda realizar tratamientos

post-construcción ya que esto afectaría negativamente la eficiencia de la misma, respondiendo al cuestionamiento abordado por el segundo objetivo que fue encontrar las mejores condiciones durante y después de la construcción de las celdas. La mejor celda construida con estas condiciones fue aquella que tuvo un  $J_{sc}$  de  $14.35 \text{ mA/cm}^2$ , con  $V_{oc}$  de 0.59 volts y FF de 0.53, teniendo una  $PCE_{max}$  de 4.51%, eligiéndose esta como la mejor por su  $PCE_{av}$  de 4.32%, lo que indicaría una menor variación y mejor reproducibilidad. Finalmente el EQE de las celdas fue bastante bueno, superando el 16%.

Por otra parte se demostró que la incorporación de sulfuro de germanio ( $\text{GeS}_2$ ) mejora la PCE. Este compuesto químico presentó un espectro Raman acorde a literatura consultada, además que modifica algunas mediciones de absorción, Raman y EQE de las celdas. Se demostró que para la configuración de FTO/ $\text{TiO}_2$ /PFN/P3HT:PC<sub>61</sub>BM: $\text{GeS}_2$ /MoO<sub>3</sub>/Ag la mejor celda fue cuando se incorporó 1.00%wt de sulfuro en la capa activa con lo cual se obtuvo un  $J_{sc}$  de  $14.03 \text{ mA/cm}^2$ , un  $V_{oc}$  de 0.60 volts, un FF de 0.60, con  $PCE_{max}$  de 5.03% y  $PCE_{av}$  de 4.74%, abordando con esto el tercer objetivo planteado en la tesis. El EQE de estas celdas fue en algunos puntos superior al 30%. Además, se realizaron estudios de impedancia donde se mostró que el  $\text{GeS}_2$  tenía un impacto significativo en las propiedades eléctricas, obteniendo un  $V_{bi}$  de 0.55 volts, un  $R_{sh}$  de 267.8 ohms, con una  $R_s$  de 48.06 ohms y  $N_a-N_d$  de  $3.83 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ .

Además, el estudio de los niveles energéticos demostraría que la adición de sulfuro de germanio juega un papel importante en el rendimiento de los dispositivos solares. El  $\Delta\text{LUMO}$  pudo ser modificado, así como el  $E_g$  de los materiales. Aunque los mejores valores indicarían un mejor desempeño de las celdas entre 0.25 y 0.75 wt%, incrementando el  $V_{oc}$  experimental debido al tunelamiento cuántico sobre el MoO<sub>3</sub>, la menor varianza se observó en la muestra de 1.00 wt% por tener un HOMO del P3HT más cercano a la función trabajo del MoO<sub>3</sub> y tener un bajo  $\Delta\text{LUMO}$  además logrando un mayor transporte de portadores de carga y densidad de portadores de carga, incrementando el FF y compensando la disminución del  $V_{oc}$  experimental, aceptando la hipótesis de la

tesis modificando los niveles energéticos de los polímeros donador-aceptor mediante la adición de nano-partículas.

Los estudios de estabilidad y envejecimiento (propuestos en el cuarto objetivo) mostraron que la celda con configuración FTO/TiO<sub>2</sub>/PFN/P3HT:PC<sub>61</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag tienen un bajo tiempo de vida útil, determinando que a los 100 días estos tendrían una eficiencia cercana a 0.08%. Además, se observó que la caída de eficiencia es rápida las primeras semanas y estabilizándose posteriormente. Se llegó a la conclusión que para prolongar el tiempo de vida de la celda debería de aumentarse su eficiencia. Esto también se observó en las celdas de área grande, donde al tener menor eficiencia inicial, el tiempo de vida útil disminuía prácticamente a la mitad (50 días).

En la experimentación con celdas de área grande (correspondiente al quinto objetivo), se pudieron obtener celdas de 0.03 cm<sup>2</sup>, 0.25 cm<sup>2</sup>, 1 cm<sup>2</sup>, 4 cm<sup>2</sup>, 9 cm<sup>2</sup>, 16 cm<sup>2</sup> y 25 cm<sup>2</sup>. Sin embargo, a pesar de que se incrementó considerablemente el I<sub>sc</sub>, el J<sub>sc</sub> fue menor cada vez que se aumentaba el área de la celda, algo que también se observó con el FF y por tanto con la PCE. Mientras tanto, las celdas equivalentes, que fueron celdas de 1 cm<sup>2</sup> interconectadas entre sí, de 4 cm<sup>2</sup> y 25 cm<sup>2</sup> obtuvieron resultados muy similares a sus contrapartes, aunque con propiedades ligeramente menores, pero que permitieron demostrar que es posible conectar celdas en módulos fotovoltaicos.

## 12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Forsberg, "What is the long-term demand for liquid hydrocarbon fuels and feedstocks?," *Appl. Energy*, vol. 341, p. 121104, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121104>.
- [2] A. Davies and M. D. Simmons, "Demand for 'advantaged' hydrocarbons during the 21st century energy transition," *Energy Reports*, vol. 7, pp. 4483–4497, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.07.013>.
- [3] SENER, "Reporte de Avance de Energías Limpias," México, 2018. [Online]. Available: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/418391/RAEL\\_Primer\\_Semestre\\_2018.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/418391/RAEL_Primer_Semestre_2018.pdf).
- [4] P. A. Owusu and S. Asumadu-Sarkodie, "A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation," *Cogent Eng.*, vol. 3, no. 1, p. 1167990, Dec. 2016, doi: 10.1080/23311916.2016.1167990.
- [5] N. Alrikabi, "Renewable Energy Types," *J. Clean Energy Technol.*, pp. 61–64, Jan. 2014, doi: 10.7763/JOCET.2014.V2.92.
- [6] S. G. Edgar Roberto, "La industria fotovoltaica en México," vol. 203, pp. 1–5, 2011.
- [7] L. Wald, "Solar radiation energy (fundamentals).," 2007.
- [8] and N. C. P. (2017) Odele Coddington, Judith L. Lean, Doug Lindholm, Peter Pilewskie, Martin Snow, "NOAA Climate Data Record (CDR) of Total Solar Irradiance (TSI), NRLTSI Version 2.1.," *NOAA National Centers for Environmental Information*, 2017. <https://www.ncei.noaa.gov/products/climate-data-records/total-solar-irradiance> (accessed Apr. 11, 2024).
- [9] ASOLMEX, "Iniciativa Solar para el impulso de la energía solar fotovoltaica de gran escala," 2021, [Online]. Available: <https://asolmex.org/2021/05/10/iniciativa-solar-para-el-impulso-de-la-energia->

solar-fotovoltaica-de-gran-escala/.

- [10] M. Wright and A. Uddin, "Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 87–111, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006>.
- [11] R. J. H. Dunn *et al.*, "Global Climate," *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, vol. 103, no. 8, pp. S11–S142, 2022, doi: <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-22-0092.1>.
- [12] T. E. Reality, "Renewables vs . Hydrocarbons The Energy Reality."
- [13] H. Zhang, W. Zhou, C. Yu, J. Guo, and F. Li, "Revealing working mechanisms of PFN as a cathode interlayer in conventional and inverted polymer solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 36, pp. 20065–20072, 2019, doi: 10.1039/C9CP03862K.
- [14] J. F. Solís-Vivanco, R. Aruna-Devi, M. C. Arenas-Arrocena, A. Sosa-Domínguez, F. J. De Moure-Flores, and J. Santos-Cruz, "Double ETL in ITO-free poly-3-hexylthiophene-based organic solar cells," in *2021 18th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)*, 2021, pp. 1–5, doi: 10.1109/CCE53527.2021.9633072.
- [15] J. F. Solís-Vivanco, F. De Moure-Flores, M. C. Arenas-Arrocena, and J. Santos-Cruz, "Effect in the power conversion efficiency in inverted P3HT organic solar cells doped with nano-germanium sulfide," *J. Mater. Res.*, vol. 38, no. 9, pp. 2413–2421, 2023, doi: 10.1557/s43578-023-00971-5.
- [16] W. Han *et al.*, "Recent Progress of Inverted Perovskite Solar Cells with a Modified PEDOT:PSS Hole Transport Layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 44, pp. 49297–49322, Nov. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c13576.
- [17] P. Li, M. I. Omer Mohamed, C. Xu, X. Wang, and X. Tang, "Electrical property modified hole transport layer (PEDOT:PSS) enhance the efficiency of perovskite solar cells: Hybrid co-solvent post-treatment," *Org. Electron.*, vol. 78, p. 105582, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105582>.

- [18] K. M. Reza *et al.*, “Tailored PEDOT:PSS hole transport layer for higher performance in perovskite solar cells: Enhancement of electrical and optical properties with improved morphology,” *J. Energy Chem.*, vol. 44, pp. 41–50, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.09.014>.
- [19] Z. Barquera-Bibiano *et al.*, “Increasing the efficiency of organic solar cells by using a bulk electron transport layer of PFN and green synthesized AgNs,” *Mater. Lett.*, vol. 237, pp. 101–104, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.065>.
- [20] G. Fenoy, O. Azzaroni, W. Knoll, and W. Marmisollé, “Functionalization strategies of PEDOT and PEDOT:PSS films for organic bioelectronics applications,” *Chemosensors*, vol. 9, p. 212, Aug. 2021, doi: [10.3390/chemosensors9080212](https://doi.org/10.3390/chemosensors9080212).
- [21] L. Hu *et al.*, “PEDOT:PSS monolayers to enhance the hole extraction and stability of perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 34, pp. 16583–16589, 2018, doi: [10.1039/C8TA05234D](https://doi.org/10.1039/C8TA05234D).
- [22] M. Ramírez-Como *et al.*, “Solution-Processed Small Molecule Inverted Solar Cells: Impact of Electron Transport Layers,” *IEEE J. Electron Devices Soc.*, vol. 10, pp. 435–442, 2022, doi: [10.1109/JEDS.2022.3165315](https://doi.org/10.1109/JEDS.2022.3165315).
- [23] G. Huseynova, Y. Hyun Kim, J.-H. Lee, and J. Lee, “Rising advancements in the application of PEDOT:PSS as a prosperous transparent and flexible electrode material for solution-processed organic electronics,” *J. Inf. Disp.*, vol. 21, no. 2, pp. 71–91, Apr. 2020, doi: [10.1080/15980316.2019.1707311](https://doi.org/10.1080/15980316.2019.1707311).
- [24] L. Liu *et al.*, “Enhanced flexibility and stability of PEDOT:PSS electrodes through interfacial crosslinking for flexible organic light-emitting diodes,” *Org. Electron.*, vol. 89, p. 106047, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.106047>.
- [25] K. Hashiba, R. Nagata, K. Kiriishi, H. Kataura, S. Fujii, and Y. Nishioka, “Inverted Organic Solar Cells Based on PTB7:PC71BM with PFN Electron Transport Layer on ITO-Free Flexible PEN Substrate,” *ECS Meet. Abstr.*, vol.

MA2015-02, no. 17, p. 811, 2015, doi: 10.1149/MA2015-02/17/811.

- [26] H. Wang, X. Xie, F. Zeng, and G. Liu, "Interfacial engineering with conjugated polyelectrolyte for high performance 2D perovskite solar cells," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 761, p. 138063, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138063>.
- [27] J. F. Solís-Vivanco, F. De Moure-Flores, S. A. Mayén-Hernández, R. Aruna-Devi, M. L. Gómez-Herrera, and J. Santos-Cruz, "Optoelectrical Properties and the Study of Thickness and Annealing in Poly-3-hexylthiophene Based ITO Free Organic Solar Cells with TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> as Transport Layers," *Mater. Res.*, vol. 25, 2022, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2021-0416.
- [28] H. Gaspar, L. Pereira, and J. C. Viana, "Recent Developments in the Optimization of the Bulk Heterojunction Morphology of Polymer : Fullerene," 2018, doi: 10.3390/ma11122560.
- [29] A. Moulé, J.-B. Bonekamp, and K. Meerholz, "The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, Nov. 2006, doi: 10.1063/1.2360780.
- [30] P. Morvillo, E. Bobeico, S. Esposito, and R. Diana, "Effect of the Active Layer Thickness on the Device Performance of Polymer Solar Cells Having [60]PCBM and [70]PCBM as Electron Acceptor," *Energy Procedia*, vol. 31, pp. 69–73, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.11.166>.
- [31] C. Amador Bedolla, R. Olivares Amaya, J. Hachmann, and A. Aspuru Guzik, "Organic Photovoltaics," in *Informatics for Materials Science and Engineering*, K. Rajan, Ed. Elsevier, 2013, pp. 423–442.
- [32] M. Hösel, D. Angmo, and F. Krebs, "Organic solar cells (OSCs)," in *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices: Properties and Applications*, 2013, pp. 473–507.
- [33] K. Pathakoti, M. Manjunath, and H.-M. Hwang, "Nanotechnology Applications for Environmental Industry," in *Handbook of Nanomaterials for Industrial*

*Applications*, Elsevier Inc., 2018, pp. 894–907.

- [34] K. Ramalingam and C. Indulkar, “Chapter 3 - Solar Energy and Photovoltaic Technology,” G. B. Gharehpetian and S. M. B. T.-D. G. S. Mousavi Agah, Eds. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 69–147.
- [35] B. Nehme, N. K. M’Sirdi, T. Akiki, A. Naamane, and B. Zeghondy, “Chapter 2 - Photovoltaic panels life span increase by control,” R. Deo, P. Samui, and S. S. B. T.-P. M. for E. M. and P. S. E. Roy, Eds. Elsevier, 2021, pp. 27–62.
- [36] H. Radamson and L. Thylén, “Chapter 2 - Basics of Integrated Photonics,” H. Radamson and L. B. T.-M. N. P. I. in S. and O. G. I. V. E. Thylén, Eds. Oxford: Academic Press, 2015, pp. 63–85.
- [37] S. Khatoon *et al.*, “Perovskite solar cell’s efficiency, stability and scalability: A review,” *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 6, pp. 437–459, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2023.04.007>.
- [38] J. A. Luceño-Sánchez, A. M. Díez-Pascual, and R. Peña Capilla, “Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 20, no. 4. 2019, doi: 10.3390/ijms20040976.
- [39] M. Narayan and J. Singh, “Study of the mechanism and rate of exciton dissociation at the donor-acceptor interface in bulk-heterojunction organic solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, Aug. 2013, doi: 10.1063/1.4818813.
- [40] A. Le, J. Fournier, E. Bruhat, and T. Desrues, “TCO contacts for high efficiency c-Si solar cells : Influence of TCO contacts for high efficiency c-Si solar cells : Influence of different annealing steps on the Si and on substrates and TCO different annealing steps on the Si substrates layers propertie,” *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 829–833, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.354.
- [41] M. Izzi *et al.*, “TCO optimization in Si heterojunction solar cells on p-type wafers with n-SiO<sub>x</sub> emitter,” *Energy Procedia*, vol. 84, pp. 134–140, 2015,

doi: 10.1016/j.egypro.2015.12.306.

- [42] M. A. Aouaj, R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, and M. Abd-Lefdil, "Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis," *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 7, pp. 1458–1461, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.02.019>.
- [43] A. H. Bedoya Calle, "Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas," UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, 2015.
- [44] A. C. T. Alves, D. J. C. Gomes, J. R. Silva, and G. B. Silva, "Applied Surface Science Fluorine-doped tin oxide surfaces modified by self-assembled alkanethiols for thin-film devices," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 279, pp. 67–70, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.025.
- [45] K. Mohammed, Y. Burak, and K. Aseel, "Rutile TiO<sub>2</sub> films as electron transport layer in inverted organic solar cell," vol. 29, pp. 7152–7160, 2018.
- [46] J. K. Choi, M. L. Jin, C. J. An, D. W. Kim, and H.-T. Jung, "High-Performance of PEDOT/PSS Free Organic Solar Cells on an Air-Plasma-Treated ITO Substrate," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 11047–11053, Jul. 2014, doi: 10.1021/am4049964.
- [47] S. Lattante, *Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells*, vol. 3. 2014.
- [48] E. Zemallach, O. Kada, Z. El Jouad, B. Kheireddine, and B. Kouskoussa, "Effect of MoO<sub>3</sub> in the cathode buffer layer on the behaviour of layered organic solar cells Effect of MoO<sub>3</sub> in the cathode buffer layer on the behaviour of layered organic solar cells," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, no. December, 2014, doi: 10.56042/ijpap.v52i12.6479.
- [49] R. Bechara *et al.*, "PEDOT:PSS-free organic solar cells using tetrasulfonic copper phthalocyanine as buffer layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 482–485, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.005>.

- [50] I. Ullah, S. Shah, S. Wali, K. Hayat, S. Ali khattak, and A. Khan, *Enhanced efficiency of organic solar cells by using ZnO as an electron transport layer*, vol. 4. 2017.
- [51] J. Huang, Z. Yin, and Q. Zheng, *Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells*, vol. 4. 2011.
- [52] Z. Lin, C. Jiang, C. Zhu, and J. Zhang, "Development of Inverted Organic Solar Cells with TiO<sub>2</sub> Interface Layer by Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition," *Appl. Mater. interfaces*, pp. 2–7, 2013.
- [53] J. Weickert, H. Sun, C. Palumbiny, H. C. Hesse, and L. Schmidt-mende, "Solar Energy Materials & Solar Cells Spray-deposited PEDOT : PSS for inverted organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2371–2374, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.08.018.
- [54] C. O. Ramírez Quiroz and R. López Sandoval, "Caracterización óptica y eléctrica de películas de PEDOT:PSS tratadas con dopantes secundarios," Instituto potosino de investigación científica y tecnológica, 2011.
- [55] M. Yoosuf Ameen, S. Pradhan, M. Remyth Suresh, and V. S. Reddy, "MoO<sub>3</sub> anode buffer layer for efficient and stable small molecular organic solar cells," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 39, pp. 134–139, 2015, doi: 10.1016/j.optmat.2014.11.012.
- [56] L. Mai *et al.*, "Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties," vol. 14, no. 7, pp. 346–353, 2011, doi: 10.1016/S1369-7021(11)70165-1.
- [57] T. He and J. Yao, "Photochromism of molybdenum oxide," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 125–143, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00025-X](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00025-X).
- [58] M. V. Santos, "Síntesis , propiedades físicas y dopado de micro y nanoestructuras de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub>," Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [59] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," vol.

041301, 2005, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.

- [60] T. Wirunmongkol, N. O-charoen, and S. Pavasupree, "Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit," vol. 34, pp. 801–807, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.816.
- [61] S. Ruiz Berbena, "Síntesis y caracterización de la conversión hacia arriba en nanocristales de ZnO:Er<sup>3+</sup>," CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA A. C., 2008.
- [62] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, pp. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [63] M. H. Samat, A. M. M. Ali, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, and M. Z. A. Yahya, "Results in Physics Hubbard U calculations on optical properties of 3 d transition metal oxide," *Results Phys.*, vol. 6, pp. 891–896, 2016, doi: 10.1016/j.rinp.2016.11.006.
- [64] J. Khan and L. Han, "Oxygen Vacancy in TiO<sub>2</sub>: Production Methods and Properties," B. Bejaoui, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2023, p. Ch. 1.
- [65] K. O. Aghmiyoni, V. Ahmadi, and F. A. Roghabadi, "Performance Improvement of P3HT : CdSe Hybrid Solar Cell by Modifying Hole Injection Layer," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 639–643, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.11.003.
- [66] C. M. Proctor, M. Kuik, and T. Nguyen, "Progress in Polymer Science Charge carrier recombination in organic solar cells," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1941–1960, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.08.008.
- [67] T. Ishwara, "Comparison of TiO<sub>2</sub> nanoporous films in hybrid organic-inorganic solar cells," *Energy Procedia*, vol. 110, no. December 2016, pp. 109–114, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.114.
- [68] F. Chen, F. Chen, S. Chien, and G. Cious, "Highly sensitive , low-voltage , organic photomultiple photodetectors exhibiting broadband response," *Appl.*

*Phys. Lett.*, no. April, 2014, doi: 10.1063/1.3488017.

- [69] S. Holliday *et al.*, “High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor,” *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1038/ncomms11585.
- [70] N. Chander, E. Jayaraman, M. Rawat, A. Bagui, and S. S. K. Iyer, “Stability and Reliability of PTB7 : PC71BM and PTB7 : PC61BM Inverted Organic Solar Cells :,” pp. 1–11, 2018.
- [71] A. Supriyanto, A. Supriyanto, A. Mustaqim, D. Qin, W. Wang, and M. Wang, “Optical and Morphological Properties of P3HT and P3HT : PCBM Thin Films Used in Photovoltaic Applications Optical and Morphological Properties of P3HT and P3HT : PCBM Thin Films Used in Photovoltaic Applications,” pp. 0–6, doi: 10.1088/1757-899X/374/1/012015.
- [72] M. V. Srinivasan *et al.*, “Performance Evaluation of the Organic Thin Film Solar Cell of PTB7 : PC71BM with Alcohol Soluble Polyelectrolyte Interlayer Using Spray Coating Method,” 2014, doi: 10.1021/ie5029649.
- [73] M. Ito *et al.*, “Characterization of the Organic Thin Film Solar Cells with Active Layers of PTB7 / PC71BM Prepared by Using Solvent Mixtures with Different Additives Characterization of the Organic Thin Film Solar Cells with Active Layers of PTB7 / PC 71 BM Prepared by,” no. December, 2014.
- [74] Y. Zhang, X. Li, and X. Chen, “Charge transport and extraction of PTB7 : PC 71 BM organic solar cells : e f f e c t of fi l m thickness and,” pp. 24895–24903, 2019, doi: 10.1039/c9ra02877c.
- [75] G. Juška, I. D. W. Samuel, B. Ebenhoch, S. A. J. Thomson, and K. Genevic, “Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC 71 BM and its influence on device performance,” vol. 22, pp. 62–68, 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2015.03.013.
- [76] Y. Zhou and C. Fuentes-Hernandez, “A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics,” *Science (80-. )*, no. April,

2012, doi: 10.1126/science.1218829.

- [77] T. Dittrich, "Materials Concepts For Solar Cells: Second Edition," *Mater. Concepts Sol. Cells Second Ed.*, pp. 1–535, Jan. 2018, doi: 10.1142/q0131.
- [78] M. H. Crawford, *Materials Challenges of AlGaN-Based UV*, 1st ed., vol. 96. Elsevier Inc., 2017.
- [79] C. Park, "Magnetic tunnel Fueled by the ever-increasing demand for larger hard disk drive storage," vol. 9, no. 11, pp. 36–45, 2006, doi: 10.1016/S1369-7021(06)71693-5.
- [80] S. Lattante and F. Ennio, "Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells," *Electronics*, pp. 132–164, 2014, doi: 10.3390/electronics3010132.
- [81] B. F. Bory and P. R. F. Rocha, "Lithium fluoride injection layers can form quasi-Ohmic contacts for both holes and electrons," vol. 123302, pp. 10–13, 2014.
- [82] Z. Luo, B. Yang, and Y. Bai, "Efficient Polymer Solar Cells with Alcohol-Soluble Zirconium ( IV ) Isopropoxide Cathode Buffer Layer," no. Iv, 2018, doi: 0.3390/en11020328.
- [83] R. Gonçalves, E. Pereira, and L. Marchesi, "The Overoxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) Thin Film: CV and EIS measurements," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, pp. 1983 – 1991, Feb. 2017, doi: 10.20964/2017.03.44.
- [84] P. Acevedo-Peña, A. Baray-Calderón, H. Hu, I. González, and V. M. Ugalde-Saldivar, "Measurements of HOMO-LUMO levels of poly(3-hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 8, pp. 2407–2414, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3587-2.
- [85] S. Gupta *et al.*, "Understanding the role of thickness and morphology of the constituent layers on the performance of inverted organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 116, pp. 135–143, Sep. 2013, doi:

10.1016/j.solmat.2013.03.027.

- [86] H. Lu, Y. Ma, B. Gu, W. Tian, and L. Li, "Identifying the optimum thickness of electron transport layers for highly efficient perovskite planar solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 32, pp. 16445–16452, 2015, doi: 10.1039/C5TA03686K.
- [87] S. Gollu, R. Sharma, G. Srinivas, S. Kundu, and D. Gupta, "Incorporation of silver and gold nanostructures for performance improvement in P3HT: PCBM inverted solar cell with rGO/ZnO nanocomposite as an electron transport layer," *Org. Electron.*, vol. 29, pp. 79–87, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2015.11.015.
- [88] R. Gogolin, D. Zielke, W. Lövenich, R. Sauer, and J. Schmidt, "Silicon Heterojunction Solar Cells Combining an a-Si:H (n) Electron-collector with a PEDOT:PSS Hole-collector," *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 638–643, 2016, doi: 10.1016/j.egypro.2016.07.030.
- [89] D. W. Schubert and T. Dunkel, "Spin coating from a molecular point of view : its concentration regimes , influence of molar mass and distribution," pp. 314–321, 2003, doi: 10.1007/s10019-003-0270-2.
- [90] Q. Wu, M. Bhattacharya, L. M. J. Moore, and S. E. Morgan, "Air Processed P3HT : PCBM Photovoltaic Cells : Morphology Correlation to Annealing , Degradation , and Recovery," pp. 1–10, 2014, doi: 10.1002/polb.23605.
- [91] Z. Zhao and T. L. Alford, "The effect of hole transfer layers and anodes on indium-free TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> electrode and ITO electrode based P3HT:PCBM organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 176, no. October 2017, pp. 324–330, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2017.10.017.
- [92] P. Vanlaeke, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyins, C. Deibel, and J. Manca, "Polythiophene based bulk heterojunction solar cells : Morphology and its implications," *Thin Solid Films*, vol. 512, pp. 358–361, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.031.

- [93] Y. J. Lee, C. Yeon, J. W. Lim, and S. J. Yun, "Flexible p-type PEDOT:PSS / a-Si:H hybrid thin film solar cells with boron-doped interlayer," vol. 163, no. January, pp. 398–404, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.02.026.
- [94] S. Chang, C.-H. Chiang, F. S. Kao, C.-L. Tien, and C.-G. Wu, *Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics*, vol. 6. 2014.
- [95] M. Reyes-reyes and R. López-sandoval, "Optimizing the oxidation level of PEDOT anode in air-PEDOT battery," *Org. Electron.*, vol. 52, no. November 2017, pp. 364–370, 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2017.11.016.
- [96] H. Liu *et al.*, "Influence of the surface treatment of PEDOT:PSS layer with high boiling point solvent on the performance of inverted planar perovskite solar cells," *Org. Electron.*, vol. 47, pp. 220–227, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.05.025>.
- [97] M. Vasilopoulou *et al.*, "Vapor-deposited hydrogenated and oxygen-deficient molybdenum oxide thin films for application in organic optoelectronics," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 230, no. September, pp. 202–207, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.05.033.
- [98] R. Hussin, U. Tun, and H. Onn, "Deposition of TiO<sub>2</sub> / ZnO Thin Films using Spin-Coating Method," *Deposition of TiO<sub>2</sub> / ZnO Thin Films using Spin-Coating Method of Engineering Technology*, Universiti Tun Hussein Onn, *Int. J. Curr. Sci. Eng. Technol.*, no. March, 2018, doi: 10.30967/ijcrset.1.S1.2018.226-232.
- [99] T. Ishwara, "Comparison of TiO<sub>2</sub> Nanoporous Films in Hybrid Organic-inorganic Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 110, no. December 2016, pp. 109–114, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.114.
- [100] M. Trung *et al.*, "Solar Energy Materials & Solar Cells Polymeric solar cells based on P3HT : PCBM : Role of the casting solvent," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3408–3418, 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.07.039.

- [101] J. Min, S. Kyu, S. Moon, J. Jo, and W. Suk, "MoO<sub>3</sub> / Ag / MoO<sub>3</sub> top anode structure for semitransparent inverted organic solar cells," *Curr. Applied Phys.*, vol. 14, pp. 1144–1148, 2014, doi: 10.1016/j.cap.2014.06.004.
- [102] Gang Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, and K. Emery, "High-efficiency solution processable self-organization of polymer blends," *Nat. Publ. Gr.*, vol. 4, no. November, pp. 2–6, 2005, doi: 10.1038/nmat1500.
- [103] P. Aruna and C. M. Joseph, "Annealing effects on the electrical properties of spin coated poly (3-hexylthiophene) (P3HT) thin films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 61, pp. 39–44, 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2016.12.041.
- [104] D. Pathak, T. Wagner, T. Adhikari, and J. M. Nunzi, "AgInSe<sub>2</sub>.PCBM.P3HT inorganic organic blends for hybrid bulk heterojunction photovoltaics," *Synth. Met.*, vol. 200, pp. 102–108, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.01.001>.
- [105] S. Hsiung Chang, F. S. Kao, C.-L. Tien, C.-G. Wu, and C.-H. Chiang, "Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics," *IEEE Photonics J.*, no. July, 2014, doi: 10.1109/JPHOT.2014.2331254.
- [106] M. N. Kamalasanan and S. Chandra, "Sol-gel synthesis of ZnO thin films," *Thin Solid Films*, vol. 288, pp. 112–115, 1996.
- [107] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, pp. 1617–1622, Oct. 2005, doi: 10.1002/adfm.200500211.
- [108] X. Zhou, Q. Zhang, L. Gan, H. Li, J. Xiong, and T. Zhai, "Booming Development of Group IV–VI Semiconductors: Fresh Blood of 2D Family," *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 12, p. 1600177, Dec. 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201600177>.

- [109] H.-J. Yan *et al.*, "Investigation of weak interlayer coupling in 2D layered GeS<sub>2</sub> from theory to experiment," *Nano Res.*, vol. 15, Jul. 2021, doi: 10.1007/s12274-021-3589-3.
- [110] X. Wang *et al.*, "Sub-Angstrom Characterization of the Structural Origin for High In-Plane Anisotropy in 2D GeS<sub>2</sub>," *ACS Nano*, vol. 14, no. 4, pp. 4456–4462, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsnano.9b10057.
- [111] N. Asim, M. Mohammad, and M. Badieli, "Chapter 8 - Novel Nanomaterials for Solar Cell Devices," in *Micro and Nano Technologies*, B. A. Bhanvase, V. B. Pawade, S. J. Dhoble, S. H. Sonawane, and M. B. T.-N. for G. E. Ashokkumar, Eds. Elsevier, 2018, pp. 227–277.
- [112] Q. Zhang *et al.*, "Anodic Oxidation Synthesis of One-Dimensional TiO<sub>2</sub> Nanostructures for Photocatalytic and Field Emission Properties," *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–14, Mar. 2014, doi: 10.1155/2014/831752.
- [113] R. Tiwari, M. P. Sharma, and P. K. Bajpai, "Raman Analysis of Ni Doped ZnO ( Ni : ZnO ) Thin Films By Sol - Gel Spin Coating System For Device Applications," *Int. J. Electr. Electron. Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 27–31, 2015.
- [114] I. Anefnaf, N. Benhaddou, and S. Aazou, "Optical , Structural and Photoconductivity Properties of Organic Photovoltaic Thin Films Based on Polymer / Fullerene," pp. 0–3, 2016.
- [115] J. Gao, L. Berkeley, and J. K. Grey, "Resonance Raman overtones reveal vibrational displacements and dynamics of crystalline and amorphous poly ( 3-hexylthiophene ) chains in fullerene blends crystalline and amorphous poly ( 3-hexylthiophene ) chains in fullerene blends," *J. Chem. Phys.*, no. July 2013, 2014, doi: 10.1063/1.4815819.
- [116] T. Sharma *et al.*, "Ion irradiation induced modifications of P3HT: A donor material for organic photovoltaic devices," *Vacuum*, vol. 135, pp. 73–85, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.027>.
- [117] S. M. Tan, C. K. Chua, D. Sedmidubský, Z. Sofer, and M. Pumera,

“Electrochemistry of layered GaSe and GeS: applications to ORR, OER and HER,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 3, pp. 1699–1711, 2016, doi: 10.1039/C5CP06682D.

- [118] H. B. Ribeiro, S. L. L. M. Ramos, L. Seixas, C. J. S. de Matos, and M. A. Pimenta, “Edge phonons in layered orthorhombic GeS and GeSe monochalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 9, p. 94301, Sep. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.094301.
- [119] J.-P. Bérubé, S.-H. Messaddeq, M. Bernier, I. Skripachev, Y. Messaddeq, and R. Vallée, “Tailoring the Refractive Index of Ge-S Based Glass for 3D Embedded Waveguides Operating in the Mid-IR Region,” *Opt. Express*, vol. 22, pp. 26103–26116, Oct. 2014, doi: 10.1364/OE.22.026103.
- [120] S. Kadian, G. Manik, A. Kalkal, M. Singh, and R. P. Chauhan, “Effect of sulfur doping on fluorescence and quantum yield of graphene quantum dots: an experimental and theoretical investigation,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 43, p. 435704, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab3566.
- [121] K. F. Greenough and A. B. F. Duncan, “The Fluorescence of Sulfur Dioxide<sup>1</sup>,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, no. 3, pp. 555–560, Feb. 1961, doi: 10.1021/ja01464a013.
- [122] M. Urbano, Y. Ochoa Muñoz, Y. Ortegón Fernández, P. Mosquera, J. Paez, and R. Jesús Camargo Amado, “Nanoparticles of TiO<sub>2</sub>, anatase phase, synthesized by chemical methods,” *Ing. y Desarro.*, vol. 29, pp. 186–201, Jul. 2011.
- [123] A. M. C. Şengör, “History of Geology,” in *Encyclopedia of Geology*, D. Alderton and S. A. B. T.-E. of G. (Second E. Elias, Eds. Oxford: Academic Press, 2021, pp. 1–36.
- [124] F. Chandoul *et al.*, “Change of the properties of nanostructured MoO<sub>3</sub> thin films using gamma-ray irradiation,” *Ceram. Int.*, no. April, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.040.

- [125] A. Stoyanova, R. Iordanova, M. Gancheva (Mancheva), and Y. Dimitriev, "Synthesis and structural characterization of MoO<sub>3</sub> phases obtained from molybdic acid by addition of HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 11, pp. 1127–1131, Aug. 2009.
- [126] R. Peng *et al.*, "Thermal Annealing Effects on the Absorption and Structural Properties of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Films," *J. Macromol. Sci.*, vol. Part B, pp. 624–636, Mar. 2011, doi: 10.1080/00222341003784741.
- [127] N. Yaghoobi Nia *et al.*, "Impact of P3HT Regioregularity and Molecular Weight on the Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 14, pp. 5061–5073, Apr. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c09015.
- [128] S. Preet, G. Vijaya Prakash, S. Ghosh, S. Rai, and P. Srivastava, "Impact of thermal annealing on interfacial layer and electrical properties of a-SiN<sub>x</sub> : H/Si," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 90, p. 26002, May 2010, doi: 10.1209/0295-5075/90/26002.
- [129] P. Wang, Z. Chen, C. Hu, B. Li, T. Mo, and Q. Liu, "Effects of annealing on the interfacial structures and mechanical properties of hot roll bonded Al/Mg clad sheets," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 792, p. 139673, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139673>.
- [130] H. Kim, W.-W. So, and S.-J. Moon, "Effect of thermal annealing on the performance of P3HT/PCBM polymer photovoltaic cells," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 48, pp. 441–445, Mar. 2006.
- [131] T. W. Schmidt, M. J. Y. Tayebjee, and J. Alves, "Upconversion," in *Comprehensive Renewable Energy (Second Edition)*, Second Edi., T. M. B. T.-C. R. E. (Second E. Letcher, Ed. Oxford: Elsevier, 2022, pp. 499–517.
- [132] K. Kadono, R. Fujiwara, K. Takahiro, and T. Wakasugi, "Effect of composition on photodoping behaviors in bulk Ge-Sb-S glasses," *Phys. Status Solidi C Curr. Top.*, vol. 9, pp. 2570–2573, Dec. 2012, doi: 10.1002/pssc.201200330.

- [133] P. K. Baviskar and B. R. Sankapal, "Dye-sensitized solar cells," in *Energy Materials*, S. J. Dhoble, N. T. Kalyani, B. Vengadaesvaran, and A. B. T.-E. M. Kariem Arof, Eds. Elsevier, 2021, pp. 179–211.
- [134] M. K. Choi *et al.*, "Efficiency improvement of organic solar cells by tuning hole transport layer with germanium oxide.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 1, pp. 623–628, Jan. 2012, doi: 10.1166/jnn.2012.5368.
- [135] J. Su *et al.*, "Based on ultrathin PEDOT:PSS/C-GE solar cells design and their photoelectric performance," *Coatings*, vol. 11, p. 748, Jun. 2021, doi: 10.3390/coatings11070748.