



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultades de Química e Ingeniería
Maestría en Ciencias de la Energía

Estudio de las capas transportadoras de huecos y electrones en una celda solar base P3HT

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta:

Jesús Fernando Solís Vivanco

Dirigido por:

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Co-dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Presidente

Dr. José Santos Cruz
Secretario

Dr. Rufino Nava Mendoza
Vocal

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Suplente

Dra. Francisco Javier de Moure Flores
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Octubre, 2019
México

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se han estudiado las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de los compuestos PEDOT:PSS y MoO₃ (como capas transportadoras de huecos), así como TiO₂ y ZnO (como capas transportadoras de electrones) y su uso en celdas solares. Se encontró que estos compuestos tienen las propiedades necesarias para ser utilizadas como capas transportadoras: el PEDOT:PSS presentó transmisiones superiores al 90% (capas delgadas), con un ancho de banda prohibida de 1.8 eV, densidad de portadores de carga $\sim 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y resistividad $\sim 34 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ cuando son depositadas en atmósfera de nitrógeno; el MoO₃ mostró una transmisión cercana a 80% y un ancho de banda prohibido estimado de 4.1 eV en su fase *h*-MoO₃, además de una densidad de portadores alrededor de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, movilidad $\sim 4.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ y resistividad $\sim 15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$; el ZnO tuvo una transmisión superior al 90% con un ancho de banda prohibida estimada de 3.35 eV en su fase wurtzita, con una densidad de portadores de carga de $1.16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y resistividad $\sim 10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Las capas de PEDOT:PSS, a pesar de las bajas eficiencias observadas con la metodología empleada, mostraron mejores propiedades cuando fueron depositadas y tratadas térmicamente en atmósfera de nitrógeno, comparadas con aquellas tratadas en atmósfera abierta. Para el MoO₃, de estructura hexagonal obtenida mediante PVD, presenta efecto de recombinación de portadores y bajos factores de llenado. El TiO₂ presentó buenas propiedades como capa transportadora de electrones y en combinación con el MoO₃, como capa transportadora de huecos, se incrementó el factor de llenado y la eficiencia solar de los dispositivos solares construidos, obteniendo eficiencias de $\sim 3.1\%$.

(Palabras clave: capas transportadoras de huecos, capas transportadoras de electrones, PEDOT:PSS, MoO₃, TiO₂, ZnO)

SUMMARY

In the present research work the optical, electrical, morphological and structural properties of PEDOT:PSS and MoO₃ (as holes transport layers), as well as TiO₂ and ZnO (as electrons transport layers) and their use in solar cells have been studied. It was found that these compounds have the necessary properties to be used as transport layers: the PEDOT:PSS presented transmissions superior to 90% (thin films), with a band gap of 1.8 eV, density of charge carriers $\sim 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and resistivity $\sim 34 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ when layers are deposited under a nitrogen atmosphere; the MoO₃ showed a transmission close to 80% and an estimated band gap of 4.1 eV in its *h*-MoO₃ phase, in addition to a carrier density of around $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, mobility $\sim 4.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ and resistivity $\sim 15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$; the ZnO had a transmission greater than 90% with an estimated band gap of 3.35 eV in its wurtzite phase, with a charge carrier density of $1.16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and resistivity $\sim 10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. PEDOT:PSS layers, despite the low efficiencies observed with the method used, showed better properties when they were deposited and annealed under a nitrogen atmosphere, compared with those treated in an open atmosphere. For the MoO₃, with a hexagonal structure obtained by PVD, it has the effect of recombination of carriers and low fill factors. TiO₂ showed good properties as an electron transport layer and in combination with the MoO₃, as a hole transport layer, the fill factor and the solar cell efficiency of devices built were increased, obtaining efficiencies of $\sim 3.1\%$.

(Key words: holes transport layers, electrons transport layers, PEDOT:PSS, MoO₃, TiO₂, ZnO)

Este trabajo está dedicado a mis padres y mi familia, quienes me han apoyado todo este tiempo y que forman parte de mi vida. La familia es el pilar más fuerte que se construye para formar una mejor sociedad.

Dedicado especialmente a mi mamá quien me formó como persona y que con amor despertó en mí la curiosidad y deseo de aprendizaje. Aquella persona que con su voz me hizo pronunciar mis primeras palabras y con sus manos, tomando las mías, me hizo trazar las primeras líneas que me guiarían en la vida. A ella, a quien dedico estas letras y mi tiempo sin apenas poder pagarle todo lo que ha hecho por mí.

“There is an extremely powerful force that, so far, science has not found a formal explanation to. It is a force that includes and governs all others, and is even behind any phenomenon operating in the universe and has not yet been identified by us.

This universal force is LOVE.”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Secretaría Nacional de Energía (SENER) por el financiamiento y apoyo en la realización de la presente investigación.

De igual forma, se agradece a la Universidad Autónoma de Querétaro, a las facultades de Química e Ingeniería y, en particular, al grupo del laboratorio de materiales avanzados por participar y ser parte de la investigación realizada.

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

Se agradece al grupo de sinodales, Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández, Dr. Rufino Nava Mendoza y Dr. Francisco Javier de Moure Flores, por formar parte de este trayecto.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN

SUMMARY

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 ENERGÍA SOLAR.....	1
I.2 ENERGÍA FOTOVOLTAICA.....	2
I.3 JUSTIFICACIÓN.....	3
II. ANTECEDENTES	4
II.1 COMPONENTES DE UNA CELDA SOLAR.....	4
II.1.1 Óxido conductor transparente.....	4
II.1.2 Capas transportadoras de huecos y electrones.....	6
II.1.3 Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).....	13
II.1.4 Contactos metálicos.....	15
III. HIPÓTESIS	16
IV. OBJETIVOS	16
IV.1 OBJETIVO GENERAL:.....	16
IV.2 OBJETIVOS PARTICULARES:.....	16
V. METODOLOGÍA	17
V.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.....	17
V.1.1 Materiales.....	17

V.1.2	Reactivos	17
V.1.3	Equipo.....	18
V.2	SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	19
V.2.1	Preparación de mezcla crómica.....	19
V.2.2	Preparación de sustratos de vidrio (tipo corning).....	19
V.2.3	Preparación de sustratos con óxido conductor.	20
V.2.4	Síntesis de ZnO	20
V.2.5	Síntesis de TiO ₂	21
V.2.6	Preparación de solución de P3HT:PC ₆₁ BM	21
V.3	DEPÓSITO DE PELÍCULAS	21
V.3.1	Depósito de películas de PEDOT:PSS	21
V.3.2	Depósito de películas de MoO ₃	22
V.3.3	Depósito de películas de TiO ₂	22
V.3.4	Depósito de películas de ZnO.....	22
V.3.5	Depósito de películas de P3HT:PC ₆₁ BM	22
V.3.6	Depósito de contactos metálicos	23
V.4	CONSTRUCCIÓN DE CELDAS SOLARES	23
V.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES Y DISPOSITIVOS.....	24
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
VI.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	25
VI.1.1	Películas de PEDOT:PSS	25
VI.1.2	Películas de MoO ₃	29
VI.1.3	Películas de ZnO.....	35
VI.1.4	Películas de TiO ₂	41
VI.1.5	Películas delgadas de la mezcla de P3HT:PC ₆₁ BM.....	45
VI.2	EFICIENCIA SOLAR DE DISPOSITIVOS.	48
VI.2.1	Celda base sin capas transportadoras.	48
VI.2.2	PEDOT:PSS como capa transportadora de huecos.....	54
VI.2.3	MoO ₃ como capa transportadora de huecos.....	60

VI.2.4	<i>ZnO como capa transportadora de electrones.</i>	69
VI.2.5	<i>TiO₂ como capa transportadora de electrones.</i>	72
VI.2.6	<i>Uso de ZnO como CTE y de MoO₃ como CTH.</i>	76
VI.2.7	<i>Uso de TiO₂ como CTE y de MoO₃ como CTH.</i>	81
VII.	CONCLUSIONES	88
VIII.	REFERENCIAS	90

Dirección General de Bibliotecas UAG

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una celda solar orgánica.....	4
Figura 2. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal.....	7
Figura 3. Estructuras cristalinas de: a) rutilo, b) anatasa, c) brokita. (Samat et al., 2016).....	9
Figura 4. a) Estructura cristalina (celda unitaria) del MoO ₃ y b) coordinación del Molibdeno.	10
Figura 5. Estructura molecular del PEDOT:PSS.....	11
Figura 6. Molécula del polímero P3HT.....	13
Figura 7. Curvas de transmisión de películas de PEDOT:PSS con y sin tratamiento térmico.	25
Figura 8. Curvas de transmisión de PEDOT:PSS con diferentes tratamientos.....	26
Figura 9. Espectro Raman de películas de PEDOT:PSS con o sin tratamiento térmico.	27
Figura 10. Imágenes AFM 2D (izquierda) y 3D (derecha) de una película de PEDOT:PSS.	29
Figura 11. Curvas de transmisión de películas de MoO ₃	30
Figura 12. Espectro Raman de una película delgada de MoO ₃	31
Figura 13. Difracción de rayos x de una película delgada de MoO ₃	32
Figura 14. Imagen SEM de una película de MoO ₃	32
Figura 15. Espectroscopía de difracción de energía del MoO ₃	33

Figura 16. Imágenes AFM 2D (izquierda) y 3D (derecha) de una película de MoO ₃	35
Figura 17. Curvas de transmisión de las películas de ZnO depositadas a 200 RPM, 500 RPM y 3500 RPM con y sin tratamiento térmico.....	36
Figura 18. Curvas de transmisión contra longitud de onda de las películas de ZnO con tratamiento térmico: (a) 450 °C y (b) 550 °C.	37
Figura 19. Espectro Raman de películas de ZnO con tratamiento térmico a 450 °C y 550 °C.	38
Figura 20. Difracción de rayos x de las películas de ZnO.....	39
Figura 21. Imágenes SEM del ZnO de una película de 250 nm donde se puede ver a) la morfología mesoporosa y un tamaño de grano de 30 nm y b) imagen de la sección transversal.	40
Figura 22. Imágenes AFM 2D (izquierda) y 3D (derecha) de una película de ZnO.	41
Figura 23. Curvas de transmisión contra longitud de onda de las películas de TiO ₂ con tratamiento térmico: (a) 450 °C y (b) 550 °C.	42
Figura 24. Espectro Raman de películas de TiO ₂ con tratamiento térmico a 550 °C	43
Figura 25. Difracción de rayos x de TiO ₂ en polvo.	44
Figura 26. Imágenes AFM 2D (izquierda) y 3D (derecha) de una película de TiO ₂	45
Figura 27. Curvas de transmisión contra longitud de onda de soluciones de: a) P3HT y PC ₆₁ BM y b) P3HT:PC ₆₁ BM a diferentes concentraciones.....	46
Figura 28. Espectro Raman de P3HT:PC ₆₁ BM a diferentes concentraciones.	47

Figura 29. Comparativo de espectros Raman de P3HT:PC ₆₁ BM con tratamiento térmico y sin tratamiento.....	48
Figura 30. Izquierda, representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/P3HT:PC ₆₁ BM/Ag y, derecha, el correspondiente diagrama de niveles energéticos.	49
Figura 31. Curvas J-V de las celdas depositadas con configuración FTO/P3HT:PC ₆₁ BM /Ag al variar el espesor de la capa activa.....	50
Figura 32. Curvas J-V de las celdas depositadas con configuración FTO/P3HT:PC ₆₁ BM /Ag con proporción en solución 2:1 de P3HT:PC ₆₁ BM.....	52
Figura 33. Curvas J-V de las celdas depositadas con configuración FTO/P3HT:PC ₆₁ BM /Ag con proporción en solución 1:2 de P3HT:PC ₆₁ BM.....	53
Figura 34. Representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/LiF/Al y el correspondiente diagrama de niveles energéticos.	55
Figura 35. Curvas J-V de las celdas depositadas con cátodo de LiF/Al (izquierda) y Al (derecha).	55
Figura 36. Representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Ag y el correspondiente diagrama de niveles energéticos.	57
Figura 37. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Ag depositadas con espesores de 250 nm y 130 nm.....	57
Figura 38. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC ₆₁ BM/Ag depositadas al variar la atmósfera de depósito.	59

Figura 39. Representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/MoO ₃ /P3HT:PC ₆₁ BM/LiF/Al y el correspondiente diagrama de niveles energéticos.	60
Figura 40. Curvas J-V de las celdas depositadas con cátodo de LiF/Al (izquierda) y Al (derecha).	61
Figura 41. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/MoO ₃ /P3HT:PC ₆₁ BM/LiF/Al depositadas al variar la cantidad de MoO ₃ depositada y el tratamiento térmico.	63
Figura 42. Representación de la celda con configuración FTO/MoO ₃ /P3HT:PC ₆₁ BM/Ag y el respectivo diagrama de niveles energéticos. ...	65
Figura 43. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/MoO ₃ /P3HT:PC ₆₁ BM/Ag depositadas.	66
Figura 44. Representación de la celda con configuración FTO/MoO ₃ /P3HT:PC ₆₁ BM/C-Au y el respectivo diagrama de niveles energéticos.	67
Figura 45. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/MoO ₃ /P3HT:PC ₆₁ BM/C-Au depositadas.	68
Figura 46. Representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC ₆₁ BM/Ag y el respectivo diagrama de niveles energéticos.	69
Figura 47. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC ₆₁ BM/Ag depositadas al variar las RPM y el tratamiento térmico.	70
Figura 48. Representación de la celda solar con configuración FTO/TiO ₂ /P3HT:PC ₆₁ BM/Ag y el diagrama de niveles energéticos correspondiente.	72

Figura 49. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO ₂ /P3HT:PC ₆₁ BM/Ag depositadas.	73
Figura 50. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO ₂ /P3HT:PC ₆₁ BM/Ag depositadas al variar las RPM y el tratamiento térmico.	74
Figura 51. Representación de la celda solar con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag y el diagrama de niveles energéticos correspondiente.	76
Figura 52. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag depositadas al variar el espesor de la capa CTE.	77
Figura 53. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag depositadas al variar las RPM de la capa de ZnO y la capa activa.	79
Figura 54. Representación de la celda solar con configuración FTO/TiO ₂ /P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag y el respectivo diagrama de niveles energéticos.	81
Figura 55. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO ₂ /P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag depositadas.	82
Figura 56. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO ₂ /P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag depositadas al variar las RPM de la capa de TiO ₂	84
Figura 57. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO ₂ /P3HT:PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Ag depositadas al variar las RPM de la capa de TiO ₂ y la capa activa.	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de resistividad por cuatro puntas y efecto Hall del PEDOT:PSS.	28
Tabla 2. Análisis de composición química elemental del MoO ₃ en película.	33
Tabla 3. Resultados de resistividad y efecto Hall del MoO ₃	34
Tabla 4. Resultados de resistividad y efecto Hall del ZnO.	39
Tabla 5. Resultados de resistividad y efecto Hall del TiO ₂	44
Tabla 6. Resultados obtenidos de las celdas depositadas al variar el espesor de la capa activa.	51
Tabla 7. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con la solución 2:1 de P3HT:PC ₆₁ BM.	52
Tabla 8. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con la solución 1:2 de P3HT:PC ₆₁ BM.	53
Tabla 9. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con LiF/Al y Al como cátodo.	56
Tabla 10. Resultados obtenidos de las celdas depositadas al variar el espesor.	58
Tabla 11. Resultados obtenidos de las celdas depositadas al variar la atmósfera de depósito.	59
Tabla 12. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con LiF/Al y Al como cátodo.	62
Tabla 13. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con MoO ₃ como CTH.	64

Tabla 14. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con MoO ₃ como capa transportadora de huecos.	66
Tabla 15. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con MoO ₃ con cátodo C-Au.....	68
Tabla 16. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con ZnO.....	71
Tabla 17. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO ₂ como capa transportadora de electrones.	73
Tabla 18. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO ₂ al variar las RPM y la temperatura de tratamiento térmico.....	75
Tabla 19. Resultados obtenidos al utilizar las capas de ZnO y MoO ₃ y variar el espesor de la CTE.	78
Tabla 20. Resultados obtenidos al variar el espesor de la capa activa y la CTE...	80
Tabla 21. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO ₂ como capa transportadora de electrones y MoO ₃ como capa transportadora de huecos.....	83
Tabla 22. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO ₂ como capa transportadora de electrones y MoO ₃ como capa transportadora de huecos variando el espesor de la CTE.	85
Tabla 23. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO ₂ como CTE, variando el espesor de la capa activa y la CTE.	87

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente el combustible fósil se encuentra en una etapa de agotamiento, además que la demanda energética sigue en constante crecimiento provocando un déficit energético y un aumento en los costos de extracción y producción de petróleo. Esto motivó a desarrollar estrategias de inversión y desarrollo de tecnologías alternas en México y que se estableció en la reforma energética dada a conocer en el 2013, lo que permitirá aprovechar el potencial de los recursos naturales y energéticos existentes, así como explorar y abordar nuevas tecnologías de punta, tales como las energías renovables.

I.1 Energía Solar

De acuerdo a estudios realizados el sol irradia sobre la tierra energía del orden de 1×10^{18} KWh/año, que representa 2 partes por millón de la energía total que emite nuestra estrella (Edgar Roberto, 2011). Se calcula que la intensidad solar fuera de la atmósfera terrestre varía en función de la distancia de la tierra con el sol estimándose que al año se puede encontrar desde 1.47×10^8 km hasta 1.52×10^8 km, lo que genera que la irradiación oscile de $1,325 \text{ W/m}^2$ a $1,412 \text{ W/m}^2$, con un promedio de $1,367 \text{ W/m}^2$, el cual es llamado "constante solar".

Edgar Roberto (2011) manifiesta que no toda la irradiación alcanza la superficie terrestre encontrando que se puede alcanzar, en buenas condiciones climatológicas a medio día y a nivel del mar, $1,000 \text{ W/m}^2$. A este valor de 1 kW/m^2 se le conoce como "Potencia de radiación pico". Puntualmente, la Asociación Mexicana de Energía Solar Fotovoltaica (2016) (ASOLMEX por sus siglas) en promedio México recibe aproximadamente 6.36 KWh/m^2 en aproximadamente el 85% del país lo cual muestra un gran potencial para desarrollar e implementar sistemas de captación de energía solar.

Es importante destacar que dicha energía solar se puede clasificar de manera general de acuerdo al mecanismo de captación de la energía y su

conversión para su utilización por lo que se pueden identificar los sistemas termo-solares y los sistemas fotovoltaicos.

1.2 Energía fotovoltaica

Es necesario mencionar que la captación de energía solar mediante celdas fotovoltaicas para su transformación en energía eléctrica se puede definir como la transformación de la luz solar la cual, mediante dispositivos fotosensibles, en energía eléctrica. Siendo más precisos, la Real Académica Española (2014) define la palabra “fotovoltaico” como “Perteneiente o relativo a la conversión directa de energía luminosa en energía eléctrica”.

Además, existen diferentes tipos de sistemas fotovoltaicos, pero se pueden agrupar de manera general en tres tipos de acuerdo a los materiales utilizados en su elaboración y sus características:

1. Celdas solares inorgánicas.
2. Celdas solares orgánicas.
3. Celdas solares híbridas.

De estas las celdas solares orgánicas e híbridas son de reciente generación y su estudio hasta ahora es limitado, pero se cree tiene el potencial de obtener excelentes beneficios.

Tomando en cuenta esto, se puede afirmar que es necesario incrementar la investigación sobre dichos sistemas fotovoltaicos por lo que se desarrollará una celda solar orgánica y se determinará la influencia de las capas transportadoras de huecos y electrones en las propiedades opto-eléctricas y fotovoltaicas con la finalidad de incrementar la eficiencia de captación de energía fotoeléctrica.

I.3 Justificación

La principal justificación del presente trabajo es generar el conocimiento sobre la influencia de las capas transportadoras de huecos y electrones en la celda solar propuesta al variar parámetros como espesor y temperatura de tratamiento térmico. Además, con la investigación se pretende continuar con la investigación de celdas solares orgánicas, las cuales muestran tener el potencial de incrementar la eficiencia de conversión energética, así como su uso en la industria por sus bajos costos de fabricación y procesos de obtención relativamente fácil, incluyendo la fácil obtención de los compuestos utilizados para su elaboración y su baja toxicidad.

Otro punto importante es la creciente demanda energética y la fuerte declinación de los combustibles fósiles siendo uno de los principales motivos de promover la investigación y desarrollo de celdas solares, y energías alternas, ya que es una forma a corto, mediano y largo plazo de suplir parte de la demanda energética. Aunado a esto, anualmente se liberan miles de toneladas de CO_2 a la atmósfera originada por diversos procesos (industriales, transporte, etc.) al quemar combustible fósil, por lo que introducir tecnología que no emite productos nocivos durante el proceso de obtención de energía ayuda a su vez a disminuir las emisiones de CO_2 a la atmósfera. Esto a su vez se encuentra íntimamente ligado a la calidad de vida, pues al disminuir las emisiones contaminantes en la atmósfera se elimina un foco dañino de la salud, regenerándose el ciclo de carbono, pues actualmente hay más CO_2 del que puede ser procesado por la vegetación.

Finalmente, cabe destacar que el aumento en precio de la extracción, recolección, refinación y transporte del petróleo, repercute de manera indirecta en el precios al público de muchos productos de primera necesidad haciendo obvio el interés por encontrar nuevas formas de obtener la energía necesaria para llevar a cabo dichos procesos dando como consecuencia mantener o disminuir el precio de productos y la obtención de energía.

II. ANTECEDENTES

II.1 Componentes de una celda solar

Una celda solar orgánica tiene una estructura similar a las celdas solares híbridas, donde la diferencia principal entre ambas es que, en esta última, se sustituye la capa orgánica aceptora por un polímero normalmente dopado con nanopartículas.

La celda solar orgánica, como se observa en la Figura 1, se compone de:

Celda normal

1. Contactos metálicos.
2. Cátodo.
3. Capa aceptora.
4. Capa donadora.
5. Ánodo.
6. Sustrato.

Celda invertida

1. Contactos metálicos.
2. Ánodo.
3. Capa donadora.
4. Capa aceptora.
5. Cátodo.
6. Sustrato.

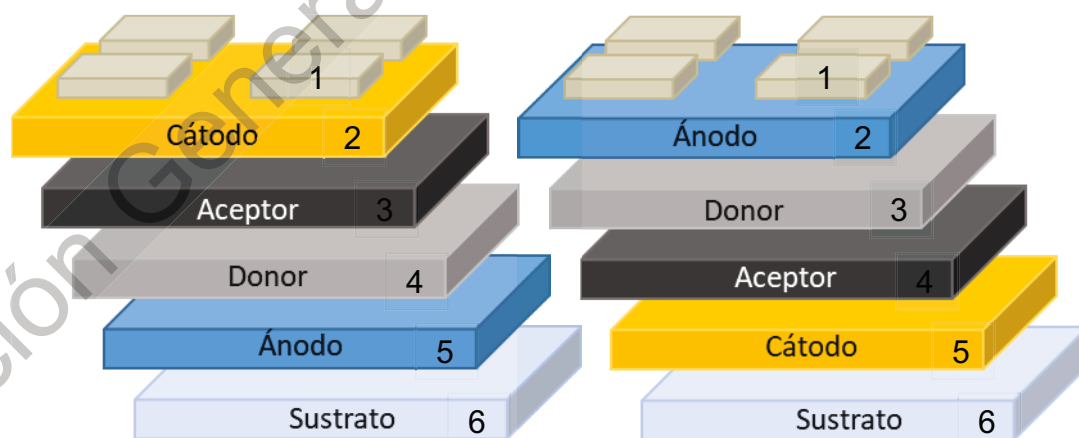


Figura 1. Representación esquemática de una celda solar orgánica normal (izquierda) e invertida (derecha).

Estas capas serán mencionadas y explicadas a continuación.

II.1.1 Óxido conductor transparente.

Estas capas son útiles para mejorar las propiedades eléctricas (resistividad lateral y de contacto) y ópticas (reflectividad delantera y trasera) en las uniones (homouniones o heterouniones) (Le et al., 2017), cuyos requisitos principales e indispensables de dichas capas son alta conductividad eléctrica y capacidad de transferir la luz visible (transparencia) (Izzi et al., 2015).

Los valores de resistencia de hoja (R_{Sheet} , en inglés) de dichas capas se pueden medir utilizando una configuración de resistividad de 4 puntas, y mediciones del efecto Hall que se usa también para determinar la densidad de portadores de resistividad y la movilidad Hall, mientras que mediante la espectroscopia óptica se puede medir la transmitancia de las capas depositadas sobre el sustrato de vidrio (Le et al., 2017). Siendo exactos, la transmisión óptica se reporta de $\geq 85\%$ en un rango de luz visible de 400 nm a 750 nm, con resistividades $\leq 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, una concentración electrónica del orden de 10^{19} electrones/cm³ con movilidades de 100-250 cm²/V-s y un ancho de banda prohibida de ≥ 3 eV.

Los sustratos utilizados en las celdas propuestas son óxido transparente semiconductor (OTC, abreviado también como *TCO* por sus siglas en inglés) de óxido de indio y estaño (OIE, abreviado también *ITO* por sus siglas en inglés) y de óxido de estaño dopado con flúor (OEF, abreviado *FTO* por sus siglas en inglés) explicados a continuación.

II.1.1.1 Sustrato de ITO ($In_2O_3: Sn$).

El ITO (óxido de indio y estaño) es generalmente usado y preferido principalmente por sus buenas propiedades ópticas y eléctricas (resistividad aproximada de $10^{-4} \Omega\text{-cm}$) (Izzi et al., 2015). Esta capa es obtenida por varias técnicas: la erosión catódica (MS, por sus siglas de *magnetron sputtering*) y rocío pirolítico (conocido también como *spray pyrolysis*), cuya conductividad es casi estable después del recocido en el aire (Le et al., 2017).

Sus características son: resistencia de cuadro de 8 a 12 Ω /cuadro, espesor de hasta 160 nm, transmisión $\geq 84\%$ (550 nm) y gran facilidad para ser depositado en películas siendo los mejores valores de resistividad eléctrica de 8×10^{-4} Ω -cm para ITO (6% de Sn) (Aouaj et al., 2009), una concentración electrónica del orden de 10^{19} electrones/cm³ con movilidades de hasta 100 cm²/V-s y un ancho prohibido de banda de alrededor de 3 eV (Bedoya Calle, 2015).

Cuando la capa ITO es crecida mediante pirólisis por ultrasonido en un solo paso (a 400°C) presenta una fase única mostrando una estructura cúbica y orientación preferencial en el plano (4 0 0), con superficie homogénea y tamaño de grano medio de alrededor de 257 nm (Aouaj et al., 2009).

II.1.1.2 Sustrato de FTO (SnO₂: F)

El óxido de estaño es un semiconductor tipo n que combina una baja resistividad eléctrica y una alta transparencia en el rango visible. Sus características son: resistencia de superficie de hasta 15 Ω /cuadro (Alves et al., 2013), aunque comercialmente se tienen resistencias de hasta 7 Ω /cuadro, concentración de portadores de carga de entre 10^{19} a 10^{20} cm⁻³, ancho de banda prohibido de 3.8 - 4.0 eV y movilidad electrónica de aproximadamente 70 cm²/V-s (Bedoya Calle, 2015). Además, los mejores valores de resistividad eléctrica fueron de 6×10^{-4} Ω -cm para FTO (2.5% de F) (Aouaj et al., 2009).

Así mismo, cuando la capa FTO es crecida mediante rocío pirolítico en un solo paso (a 400°C) presenta una fase única (casiterita) mostrando una estructura tetragonal, además de presentar, mediante micrografía electrónica de barrido, una superficie homogénea con un tamaño de grano medio de alrededor de 190 nm (Aouaj et al., 2009). Cabe destacar que la transmitancia en la zona visible es mayor en ITO que en las capas FTO con un grosor comparable, mientras que la reflectancia en la zona infrarroja es mayor en FTO en comparación con ITO (Aouaj et al., 2009).

II.1.2 Capas transportadoras de huecos y electrones.

Las capas transportadoras de huecos y electrones tienen la característica de ser semiconductores transparentes (transmisión del espectro visible 90%), permitiendo el paso de la luz hacia la capa activa (Mohammed et al., 2018), así como servir de interfaz entre la capa activa y el cátodo o ánodo, según sea el caso. Además, la capa transportadora de huecos permite el paso de las cargas positivas (huecos) bloqueando a su vez el transporte de las cargas negativas (electrones) (Choi et al., 2014), mientras que la capa transportadora de electrones tiene un efecto inverso pues permite el transporte de las cargas negativas bloqueando a su vez el paso de las cargas positivas. La principal ventaja de esto es extraer los portadores de carga foto-generados en la capa activa y disminuir la recombinación de los mismos (Lattante, 2014).

El uso de estas capas conlleva a una mejora en parámetros de impacto en la eficiencia de los dispositivos solares como el voltaje de circuito abierto (Voc), la densidad de corriente de cortocircuito (Jsc) y el factor de llenado (FF) (Zemallach et al., 2014). También sirven como capa amortiguadora, con lo cual se busca disminuir las imperfecciones en la superficie de los materiales utilizados (Bechara et al., 2012). Además, en algunos casos se mejor la estabilidad de las celdas en aire incrementando el tiempo de vida de estas (Zemallach et al., 2014). Otras ventajas de usar capas transportadoras es que algunos materiales (como el PEDOT:PSS, MoO₃, TiO₂ y el ZnO) son de fabricación relativamente fácil (Ullah et al., 2017), buenas propiedades ópticas y eléctricas (Huang et al., 2011), de bajo costo y poseen una gran flexibilidad (Lin et al., 2013), pudiendo ser utilizadas en procesos de fabricación de celdas *roll-to-roll* (Weickert et al., 2010).

II.1.2.1 Óxido de Zinc (ZnO).

El Zinc no es un material que se encuentre en estado puro en la naturaleza, sino que se encuentra en combinación con otros elementos formando compuestos como silicato de zinc (2ZnO·SiO₂H₂O), carbonato de zinc (ZnCO₃), sulfuro de zinc (ZnS) y óxido de zinc (ZnO) entre otros.

El óxido de zinc es un semiconductor transparente tipo II-VI el cual posee un ancho de banda prohibido de 3.3 eV (Wirunmongkol et al., 2013), una energía fonónica de 437 cm^{-1} y una energía del excitón (hueco-electrón) de 60 meV haciéndolo un material utilizado como emisor de luz ultravioleta (Ruiz Berbena, 2008). Tiene una densidad de 5.61 g/cm^3 y una masa molar de 81.408 g/mol , con un punto de fusión de $1,975 \text{ }^\circ\text{C}$. Presenta tres fases cristalinas (representadas en la Figura 2) que son: la wurzita, la blenda de zinc y la sal de roca, en la cual se observa representadas con círculos en gris y negro al Zinc y el Oxígeno, respectivamente), de las cuales la primera es la más estable (Özgür et al., 2005).

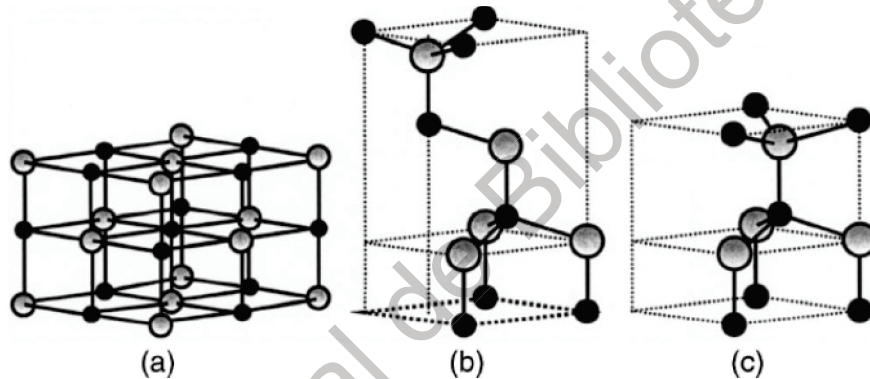


Figura 2. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) wurzita hexagonal. (Özgür et al., 2005).

La capa de ZnO, en celdas solares, es una estructura cristalina en forma de red hexagonal con el eje (0 0 2) perpendicular a la superficie del sustrato mostrando el mayor número de nano-partículas en tamaños de alrededor de los 100 nm (Bouzourâa et al., 2016). Es importante mencionar que las propiedades reflectantes (%R) de la capa aumentan cuando aumenta la temperatura de recocido durante la preparación del ZnO, de las cuales se reportan que la ganancia de %R es de: 13.69% cuando la temperatura de recocido es de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 16.68% a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y 18.78% cuando la temperatura es de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Wahyuningsih et al., 2016).

Por sus propiedades es utilizada como revestimiento anti reflejante (denominada en inglés como *anti-reflective coating*, ARC), jugando un rol muy importante como semiconductor (tipo n) debido a su capacidad foto-catalítica similar al TiO_2 en celdas solares sensibilizadas (*dye-sensitized solar cells*, DSSCs), también conocidas como celdas solares Graetzel (Wahyuningsih et al., 2016), siendo una manera eficiente de alcanzar un rápido transporte de carga, una baja recombinación y simultáneamente incrementando la eficiencia de captación de luz al introducir este compuesto en la capa fotoeléctrica (Gao et al., 2013).

Normalmente se considera un espesor de 30-70 nm sobre la capa ITO en el caso de celdas híbridas ya que en estos espesores se reduce también la llamada absorción “inútil” en la capa TCO y contribuye con la conducción lateral de carga eléctrica (Wahyuningsih et al., 2016).

II.1.2.2 Óxido de titanio (TiO_2).

El dióxido de titanio (DT) es el material fotocatalítico más importante el cual existe como tres polimorfos (anatasa, rutilo y brookita, cuya estructura cristalina se puede observar en la Figura 3), donde la presencia de una o ambas de estas fases afecta el rendimiento fotocatalítico del material siendo el primero estable y los otros dos metaestables (Hanaor and Sorrell, 2011).

El dióxido de titanio estequiométrico es considerado como un aislante debido a que tiene un ancho de banda aproximado de 3.2 eV, sin embargo, su estructura es deficiente en oxígenos (vacancias), lo cual origina estados localizados cerca de la banda de conducción dándole características de semiconductor (Arrambide, 2017).

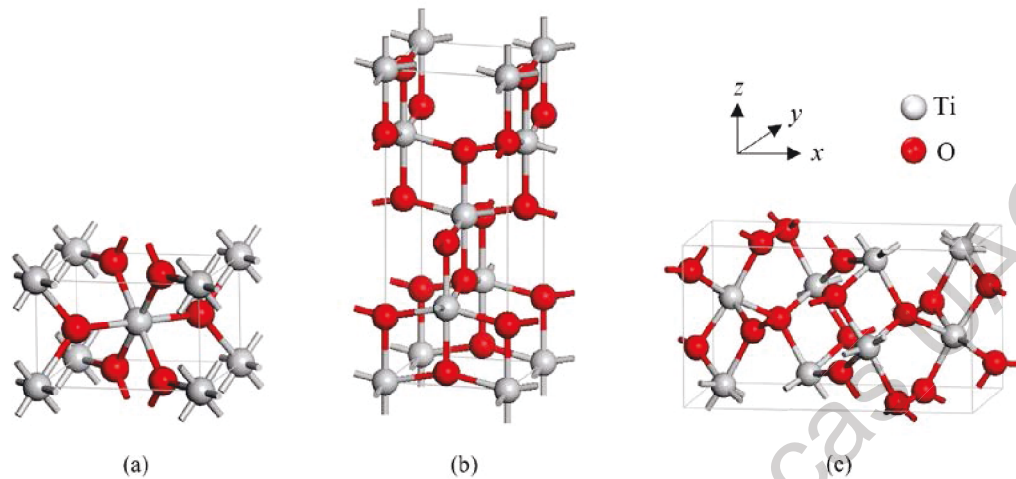


Figura 3. Estructuras cristalinas de: a) rutilo, b) anatasa, c) brokita. (Samat et al., 2016).

La estructura cristalina es de tipo tetragonal con una densidad de 3,894 kg/m³ (anatasa) y 4,250 kg/m³ (rutilo), con un ancho de banda de 3.23 a 3.59 eV e índice de refracción de 2.54 a 2.49 en el caso de la anatasa, mientras que el rutilo presenta un ancho de banda de 3.02 a 3.24 eV y un índice de refracción de 2.79 a 2.903 (Aghmiyoni et al., 2015). Cabe destacar que normalmente en la síntesis de este material por varios métodos para la formación de capas, la fase cristalina inicial formada es generalmente anatasa.

II.1.2.3 Óxido de molibdeno (MoO₃)

Este polimorfo puede cristalizar en tres estructuras distintas: una fase estable α -MoO₃ ortorrómbica y dos fases metaestables β -MoO₃ monoclinica y h-MoO₃ hexagonal (Mai et al., 2011). La estructura cristalina común se puede observar en la Figura 4.

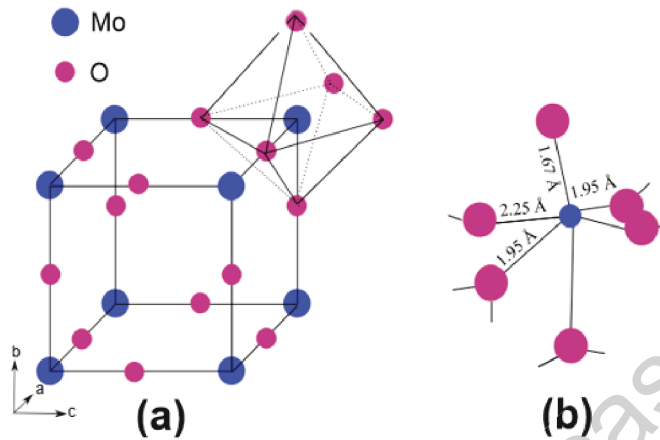


Figura 4. a) Estructura cristalina (celda unitaria) del MoO₃ y b) coordinación del Molibdeno. (He and Yao, 2003)

El trióxido de molibdeno es un semiconductor cuyo intervalo de energía prohibida se encuentra entre 2.9 y 3.15 eV, índice de refracción entre 1.52 y 1.80, con una densidad de 4.69 g/cm³ y masa molar de 143.94 g/mol, cuyo punto de fusión y punto de ebullición es 795 °C y 1,155 °C, respectivamente (Santos, 2014). Además, presenta una función trabajo de -5.3 eV.

El efecto del trióxido de molibdeno (MoO₃), como capa amortiguadora, en las capas de una celda solar aumentan su eficiencia y estabilidad debido a que decrece la resistencia de contacto debido a la disminución de la altura de la barrera de la interface, mientras que la estabilidad aumenta debido a la prevención de oxígeno e infiltración de humedad (Yoosuf Ameen et al., 2015). También se reporta que en dicho dispositivo se logró obtener un factor de llenado de 50.32% y una eficiencia de 1.6%. Cabe destacar que uno de los más grandes atractivos del óxido de molibdeno en película delgada es su pico de absorción óptica el cual se encuentra cercano al pico de sensibilidad del ojo humano, por lo que son utilizadas en dispositivos optoelectrónicos, ventanas inteligentes y aplicaciones de visualización (Saad, 2005).

II.1.2.4 PEDOT:PSS.

Este compuesto presenta una densidad de 1.003 g/cm³, con un punto de ebullición de 100 °C, donde el poli(3,4-etilenedioxitiofeno) (PEDOT) y el poli(estirenosulfonato) (PSS) se encuentran en una relación 1:2.5 (Ramírez Quiroz and López Sandoval, 2011). Posee un ancho de banda prohibida de 1.6 eV, resistividad de superficie de 100 a 110 Ω/cuadro, con una conductividad de 1 S/cm y transmisión teórica (100%) de 900 a 2,000 nm, aunque experimentalmente se encuentra entre 400-800 nm. La estructura química de este compuesto es mostrada en la figura 6.

El PEDOT es parcialmente insoluble en disolventes comunes, por lo que no se procesa fácilmente además que no presenta buenas propiedades óptico-eléctricas. Sin embargo, una polimerización oxidativa en un medio acuoso del monómero EDOT en presencia del PSS (polímero soluble en agua) produce un complejo en su forma catiónica conductiva, que sirve como contra catión del sistema para balancear la carga de la molécula de PEDOT y fungir como dispersante (Ramírez Quiroz and López Sandoval, 2011).

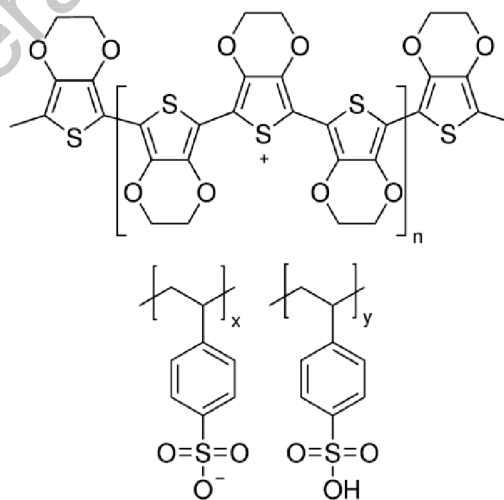


Figura 5. Estructura molecular del PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich¹).

¹ <https://www.sigmaaldrich.com>

La capa de PEDOT:PSS es normalmente usada como capa amortiguadora de ánodo debido a buena conducción de huecos (capa transportadora de huecos) y su alta transparencia, además que ayuda a la pasivación de defectos superficiales y disminuye la rugosidad de la superficie en la capa de ITO (Yoosuf Ameen et al., 2015). Sin embargo, sufre degradación por UV, acidez alta y su naturaleza higroscópica además de degradar rápidamente el electrodo ITO por la presencia de humedad (Yoosuf Ameen et al., 2015).

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) (abreviado PEDOT) permite la flexibilidad y la facilidad sintéticas las cuales son clave de muchos nuevos monómeros, oligómeros y (co)polímeros a base de este, donde dichos (co)polímeros proporcionan estados dopados altamente conductores y especialmente estables, un rango de propiedades ópticas con bandas prohibidas electrónicas que varían a lo largo de todo el espectro visible, y propiedades redox mejoradas, haciéndolos útiles para numerosos dispositivos electroquímicos (Groenendaal et al., 2000).

El poli(3,4-etilendioxitiofeno:poli(4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) es el polímero más comúnmente usado como capa transportadora de huecos (*hole injection layer, HIL*) de diodos orgánicos emisores de luz (*organic light emitting diodes, OLED*) y de celdas solares a base de polímeros (celdas orgánicas e híbridas) (Aghmiyoni et al., 2015) debido a que son estables, de bajo costo y flexibles (Kang et al., 2009). Un ejemplo de estos es una celda solar híbrida ITO/PEDOT:PSS/P3HT:CdSe/Al, la cual podría ser comparada con la celda solar híbrida propuesta, en la que se concluye que se puede reducir la función trabajo de 5.1 eV a 4.9 eV, la J_{sc} y el FF se mejoraron en 1 mA/cm² y un 5%, respectivamente, mientras que la eficiencia de conversión de potencia se incrementó hasta un 0.03% (Aghmiyoni et al., 2015).

Adicionalmente en estudios realizados bajo el concepto "*Back-PEDOT*" la aplicación de una mezcla de PEDOT:PSS dopada y un tratamiento superficial de silicio optimizado da como resultado un valor de densidad de corriente de saturación

(J_0) mínimo de 46 fA/cm^2 , limitando la tensión del circuito abierto de la celda solar a 708 mV , y una resistencia de contacto (R_C) mínima de $100 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$, con lo que se han logrado eficiencias récord de 18.3% y de 20.6% (Zielke et al., 2015).

II.1.3 Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

Es un polímero semiconductor tipo P, derivado de los tiofenos, con densidad de 1.33 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 P3HT muestra un V_{oc} (*open circuit voltage*) aproximado de 0.6 V , una J_{sc} (*short-circuit current density*) de 6.33 mA/cm^2 , un FF (*fill factor*) de 0.60 - 0.65 y una eficiencia de conversión energética (PCE , por sus siglas en inglés) de entre 2.24% a 2.47% en celdas con estructura ITO/PEDOT:PSS/P3HT (Yang et al., 2013). En la figura 5 se muestra la estructura química del monómero P3HT.

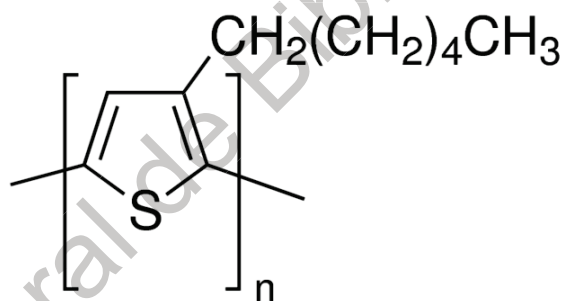


Figura 6. Molécula del polímero P3HT (Sigma-Aldrich²).

El desarrollo de celdas solares orgánicas consiste en un dispositivo bicapa de un donador (capa donadora de electrones) y un aceptor (capa aceptadora de electrones) similar a las capas “p” y “n” en una celda inorgánica (Proctor et al., 2013), donde el polímero funciona como material de absorción de luz y transporte de huecos, mientras que el óxido de metal funciona como material aceptor y transportador de electrones (Ishwara, 2017a).

² <https://www.sigmaaldrich.com>

El homo polímero simple (3-hexiltiofeno) es una de los polímeros más ampliamente utilizados y mejor comprendidos en la investigación de celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV, por sus siglas en inglés de *organic photovoltaics*) ya que es relativamente estable y fácilmente escalable debido a su síntesis directa y compatibilidad de producción de alto rendimiento (Holliday et al., 2016). También el autor menciona que la naturaleza semi-cristalina del P3HT, comparada con polímeros más amorfos, es casi única pues establece una escala de morfología apropiada para las heterouniones a granel a partir de una gama de disolventes y condiciones de procesamiento, además proporcionando buenas propiedades de transporte de carga y presentando una afinidad electrónica de hasta 3.9 eV.

En trabajos recientes sobre celdas solares orgánicas con capas de TiO₂ nanoporosas base P3HT se tiene que el tamaño de partícula y el tamaño de poro de la nanoestructura de la capa de TiO₂ es un factor importante para mejorar el rendimiento del dispositivo, ya que la dificultad de la difusión del polímero en la nanoestructura es uno de los principales factores limitantes del rendimiento en este tipo de celdas solares híbridas (Ishwara, 2017a).

De acuerdo con Luo et al., (2015) las celdas solares de polímero tienen un proceso de fabricación sencillo, además que el P3HT utilizado en celdas base éster metílico de ácido fenil-C61-butírico (PCBM) logró una eficiencia de conversión fotovoltaica (PCE) del 3.0%, en celdas orgánicas donde además demostró una alta estabilidad manteniendo 83.3% de su eficiencia inicial después de 15 semanas de exposición en el aire y un rendimiento estable en el rango de 20°C a 80°C. También se sabe que la polimerización de crecimiento de cadena controlada del P3HT:rr (poli (3-hexiltiofeno) regioregular) se obtiene a partir de un iniciador externo que usa 1,3-bis (difenilfosfino) propano (dppp) como ligando de catalizador (Bronstein and Luscombe, 2009).

II.1.4 Contactos metálicos.

Ya sea como cátodo o ánodo (en celdas invertidas), los contactos son elaborados con compuestos metálicos, ya sea de cobre, aluminio, plata u oro (Zhou and Fuentes-Hernandez, 2012). Entre estos y los materiales semiconductores, usados en la celda, se debe generar un contacto óhmico. Este puede generarse eligiendo el metal correcto tal que la diferencia de potencial es suficientemente pequeña para permitir el paso de los portadores de carga a través del mismo con una pequeña resistencia en ambas direcciones (Dittrich, 2018). Otra forma de lograr un contacto óhmico es crear un efecto de tunelamiento en la interfaz (*tunneling junction*): el efecto tunelamiento muestra cómo una partícula de baja energía atraviesa una barrera de potencial, con baja probabilidad de ocurrencia (Park, 2006; Crawford, 2017).

En celdas orgánicas con P3HT:PCBM los contactos metálicos que han mostrado mejores resultados están basados en LiF/Al o Ca/Al, Ag y C-Au (Bory and Rocha, 2014; Lattante and Ennio, 2014; Dittrich, 2018; Luo et al., 2018).

III. HIPÓTESIS

El desarrollo de capas transportadoras de huecos y transportadoras de electrones y su utilización en conjunto en una celda solar orgánica base P3HT mejorará la eficiencia del dispositivo, mediante la variación de parámetros como espesor y tratamiento térmico, respecto aquellas que no utilizan ambas capas.

IV. OBJETIVOS

IV.1 Objetivo General:

Desarrollar una celda solar orgánica híbrida: FTO/CTH/P3HT/CTE y determinar la influencia del espesor de las capas transportadoras de huecos y electrones sobre las propiedades fotovoltaicas.

IV.2 Objetivos Particulares:

- Caracterizar óptica, eléctrica y estructuralmente las películas de PEDOT:PSS, MoO₃, TiO₂ y ZnO.
- Determinar el efecto del espesor de las películas de PEDOT:PSS y MoO₃ (CTH) en la eficiencia fotovoltaica.
- Determinar el efecto del tratamiento térmico y la atmósfera de depósito en las capas transportadoras de huecos (PEDOT:PSS y MoO₃).
- Determinar el efecto del espesor de las películas de TiO₂ y ZnO (CTE) en la eficiencia fotovoltaica.
- Determinar el efecto del tratamiento térmico en las capas transportadoras de electrones (TiO₂ y ZnO).
- Determinar la influencia de las capas transportadoras de huecos y electrones en una celda solar base P3HT con la configuración FTO/CTH/P3HT/CTE/CM.

V. METODOLOGÍA

Los compuestos fueron depositados en forma de películas delgadas utilizando diferentes técnicas, siguiendo las normas y reglamentos del uso de materiales, reactivos y equipos pertenecientes al laboratorio de materiales avanzados de la UAQ, campus Cerro de las Campanas, Santiago de Querétaro, Qro.

V.1 Materiales, reactivos y equipos

V.1.1 Materiales

1. Pinzas tres dedos.
2. Agitadores magnéticos (10 mm x 3.5mm).
3. Soporte universal.
4. Micropipeta volumen variable 1-10 mL.
5. Micropipeta volumen variable 100 – 1000 mL.
6. Desecador.
7. Matraces bola.
8. Recirculador.
9. Mangueras.
10. Tubo refrigerante.
11. Termómetro.
12. Vaso de precipitados.
13. Caja de guantes.
14. Sustratos de Vidrio.
15. Sustratos de vidrio conductor ITO.
16. Sustratos de vidrio conductor FTO.
17. Portaobjetos de vidrio Corning.

V.1.2 Reactivos

Preparación de 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 ZnO.

4. Acetato de zinc dihidratado ($\text{C}_4\text{H}_6\text{OHZn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, 98%).
5. Etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (Mallinck).
6. Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).
7. Glicerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) (A.C.S.).
8. Trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) (Sigma-Aldrich, 99.5%).

Preparación de P3HT.

9. Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}$)_n (Sigma-Aldrich).
10. 1,2-Diclorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$).

Otros reactivos.

11. Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate).
12. Óxido de molibdeno (Sigma-Aldrich, 99.5%).
13. Pintura conductiva de carbón (SPI).
14. Cable de aluminio (Al) (TED Pella, inc.).
15. Cable de plata (Ag) (Alfa Aesar, 99.9%).
16. Cable de oro (Au) (Alfa Aesar, 99.9%).
17. Agua desionizada.
18. Agua destilada.
19. Mezcla crómica.

V.1.3 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, 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^a, AAA, Newport.
12. Eficiencia cuántica externa, QEPVSi-B, Newport.
13. Horno horizontal con atmósferas controladas y 16 rampas de calentamiento, Linderberg Blue.

V.2 Síntesis de los materiales

V.2.1 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 H_2SO_4 (200 mL) cerciorándose no incrementar la temperatura de la solución y se mantenga fría para evitar precipitados.

V.2.2 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 guardan en un vaso de precipitados con agua desionizada.
10. Al finalizar se lavan los materiales utilizados y se colocan en su lugar correspondiente.

V.2.3 Preparación de sustratos con óxido conductor.

1. Se colocan los sustratos con agua y jabón en baño sónico por 15 minutos.
2. Posteriormente se enjagan 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 metanol en un vaso de precipitados hasta su uso.
5. Al finalizar, se lavan los materiales utilizados y se colocan en su lugar correspondiente.

V.2.4 Síntesis de ZnO

1. Poner a secar el ZnO a 100 °C por lo menos 3 horas.
2. Colocar en el desecador y dejar enfriar.
3. Pesar el acetato de zinc.
4. Adicionar el etilenglicol.
5. Poner en baño de aceite entre 150°C-160°C con reflujo entre 10°C-15°C hasta completar disolución.
6. Se retira del baño y del reflujo y se deja enfriar en una tina con agua.
7. Adicionar el glicerol y el isopropanol agitando manualmente.

8. Realizar también una mezcla de isopropanol y trietilamina.
9. Verter la mezcla realizada en el paso nueve a la realizada en el paso ocho.
10. La solución de ZnO se guarda en un vial.

V.2.5 Síntesis de TiO₂

1. Usar caja de guantes con atmósfera inerte y humedad < 10%.
2. En dos vasos de precipitados colocar 14.2 mL de etanol (cada uno). En uno de ellos colocar 4 mL de isopropóxido de titanio. En el último colocar 17 mL de ácido fluorhídrico.
3. Agregar la solución del ácido a la solución del isopropóxido agitando manualmente de manera continua.
4. Colocar el sol-gel de TiO₂ en un vial.

V.2.6 Preparación de solución de P3HT:PC₆₁BM

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 PC₆₁BM (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 PC₆₁BM y se deja agitando.
7. Se sacan los materiales y se deja en agitación magnética la solución de P3HT:PC₆₁BM hasta su uso.

V.3 Depósito de películas

V.3.1 Depósito de películas de PEDOT:PSS

Las películas de este polímero son depositadas utilizando recubrimiento por centrifugación (*spin-coater*) (Gogolin et al., 2016; Schubert and Dunkel, 2003) 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 (Vanlaeke et al., 2006) por 20 minutos (Lee et al., 2018; Gogolin et al., 2016; Chang et al., 2014). Dicho tratamiento térmico puede ser realizado en atmósfera abierta (Reyes-reyes and López-sandoval, 2018) o en atmósfera inerte de nitrógeno (Liu et al., 2017). Finalmente se dejan enfriar los sustratos.

V.3.2 Depósito de películas de MoO₃

La película es crecida utilizando el depósito físico de vapor (*PVD*, por sus siglas en inglés de *physical vapor deposition*) (Vasilopoulou et al., 2013). Se coloca el MoO₃ 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 8×10^{-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.

V.3.3 Depósito de películas de TiO₂

Utilizando recubrimiento por centrifugación (Hussin et al., 2018) se depositan las películas delgadas a diferentes revoluciones (para obtener el espesor deseado) por 90 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.

V.3.4 Depósito de películas de ZnO

Usando recubrimiento por centrifugación (Hussin et al., 2018) se varían las revoluciones (para obtener diferentes espesores) por 90 segundos. Los sustratos son colocados en una mufla, donde se realiza tratamiento térmico a 450-550°C (Kamalasanan and Chandra, 1996; Hussin et al., 2018) por 1 hora. Estos se dejan enfriar hasta alcanzar una temperatura cercana a 35°C antes de ser retirados de la mufla.

V.3.5 Depósito de películas de P3HT:PC₆₁BM

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 (Trung et

al., 2011) es depositada utilizando recubrimiento por centrifugación a 500-600 RPM por 60 segundos (Zhao and Alford, 2018) para obtener un espesor ~250 nm (Min et al., 2014), después de lo cual son dejadas secar lentamente. Paso seguido, se realiza tratamiento térmico a 110°C por 10 minutos (Gang Li et al., 2005). Finalmente se dejan enfriar.

V.3.6 Depósito de contactos metálicos

Las capas 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 8×10^{-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.

V.4 Construcción de celdas solares

Las celdas solares construidas fueron:

1. FTO/P3HT:PC₆₁BM/Ag,
2. FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al,
3. FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ag,
4. FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al,
5. FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/Ag,
6. FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/C-Au,
7. FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/Ag,
8. FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/Ag,
9. FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag, y
10. FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag.

En cada caso las películas fueron depositadas y tratadas de acuerdo a los procedimientos descritos en la sección 4.3.

V.5 Caracterización de los materiales y dispositivos

Las películas obtenidas fueron caracterizadas utilizando los siguientes equipos.

1. Las películas de TiO_2 , ZnO y MoO_3 se utilizaron técnicas de:
 - a. Espectroscopía UV-Vis,
 - b. Perfilometría,
 - c. Efecto Hall,
 - d. Espectroscopía Raman,
 - e. Difracción de Rayos X, y
 - f. Microscopía Electrónica de Barrido.
2. Las películas de P3HT:PC₆₁BM y PEDOT:PSS se caracterizaron usando:
 - a. Espectroscopía UV-Vis,
 - b. Perfilometría,
 - c. Efecto Hall, y
 - d. Espectroscopía Raman.
3. Los dispositivos fabricados se caracterizaron usando:
 - a. Simulador solar

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1 Caracterización de los compuestos

VI.1.1 Películas de PEDOT:PSS

Las películas delgadas depositadas mediante recubrimiento por centrifugación (*spin-coating* en inglés) muestran una alta transmisión, superior a 95%, considerando que posee cualidades ópticas para ser utilizada en una celda solar. Es apreciable que en el intervalo de espesores de 10 nm a 40 nm no existen diferencias significativas en la transmisión al ser comparadas entre ellas, incluso haciéndolas indiferenciables unas con otras (Figura 7). Esto es similar al comparar dicha propiedad entre tratamientos (con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico, abreviadas en la figura antes mencionada como *ctt* y *stt*, respectivamente), puesto que no se observan diferencias visuales entre las películas a las cuales se les realizó tratamiento térmico de las que no recibieron dicho tratamiento.

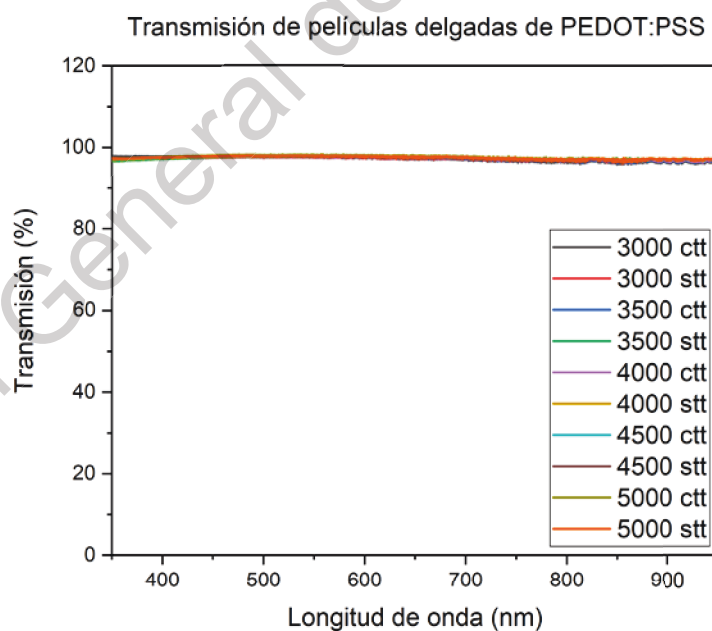


Figura 7. Curvas de transmisión de películas de PEDOT:PSS con y sin tratamiento térmico.

Las películas de este material de mayor espesor (~10 μm) mostraron una transmisión inferior a 20% (Figura 8). Con este espesor se hace evidente la diferencia entre tratamientos realizados. Las transmisiones obtenidas fueron: sin tratamiento térmico, 10% (acotada *sin TT* en la figura); con tratamiento térmico en aire, 13% (*TT-Aire*); depositando las películas en aire y realizando tratamiento térmico en nitrógeno, 17% (*TT-N₂*); depositando y realizando tratamiento térmico en nitrógeno, 19% (*N₂*).

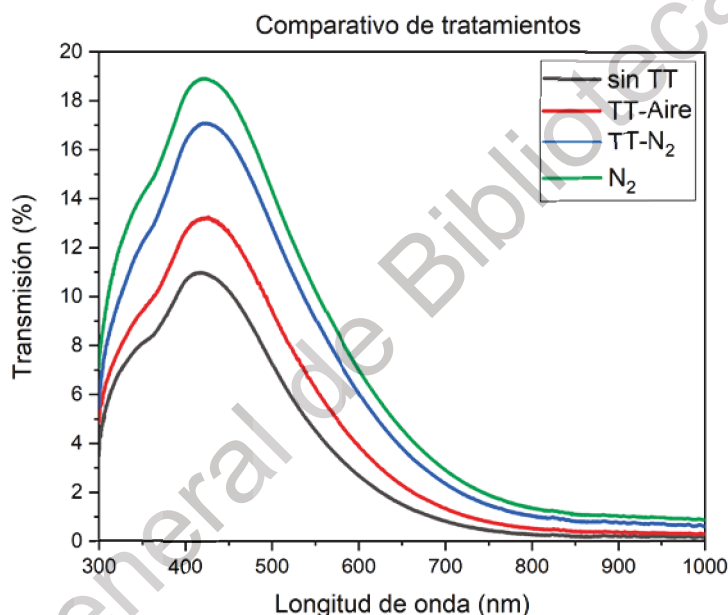


Figura 8. Curvas de transmisión de PEDOT:PSS con diferentes tratamientos.

Es posible concluir que realizar tratamiento térmico en aire o nitrógeno tiene un impacto considerable en la transmisión de las películas de este polímero, puesto que las mejores transmisiones se obtuvieron al realizar tratamiento térmico en atmósfera inerte. Esta diferencia es atribuida al monómero PSS, el cual es considerado higroscópico por lo que al recibir tratamiento térmico en atmósfera abierta el polímero absorbe humedad del ambiente y se degrada en presencia del oxígeno (Sakkopoulos and Vitoratos, 2014). Por otra parte, el tratamiento térmico en atmósfera inerte induce la pérdida de humedad del polímero permitiendo que el

PSS se contraiga facilitando la difusión de los portadores de carga (Sakkopoulos and Vitoratos, 2014). Además, utilizando la transmisión de dichas películas, se estimó un ancho de banda prohibido de 1.8 eV, similar al encontrado en literatura (Lee et al., 2018). Sin embargo, este valor incrementa (cerca de 1.9 eV) para aquellas muestras tratadas en atmosfera abierta.

El espectro Raman de películas (medidas con láser rojo de longitud de onda de 633 nm) con diferentes tratamientos son equiparables entre sí, mostrando las bandas características de los monómeros PEDOT y PSS (Hsiung Chang et al., 2014), identificadas en la Figura 9. Los modos vibracionales ubicados a 439 cm^{-1} y 579 cm^{-1} corresponden a la interacción de los enlaces C-O-C, mientras que las bandas a 708 cm^{-1} y 854 cm^{-1} son asignadas a los enlaces C-S-C de la molécula. Además, a 990 cm^{-1} , 1103 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} se localizan las bandas características del monómero PSS, así como los modos vibracionales del monómero PEDOT que pueden encontrarse a 1260 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} y 1437 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces $C_{\alpha}\text{-}C_{\alpha}$, $C_{\beta}\text{-}C_{\beta}$ y $C_{\alpha}\text{=}C_{\beta}$, respectivamente.

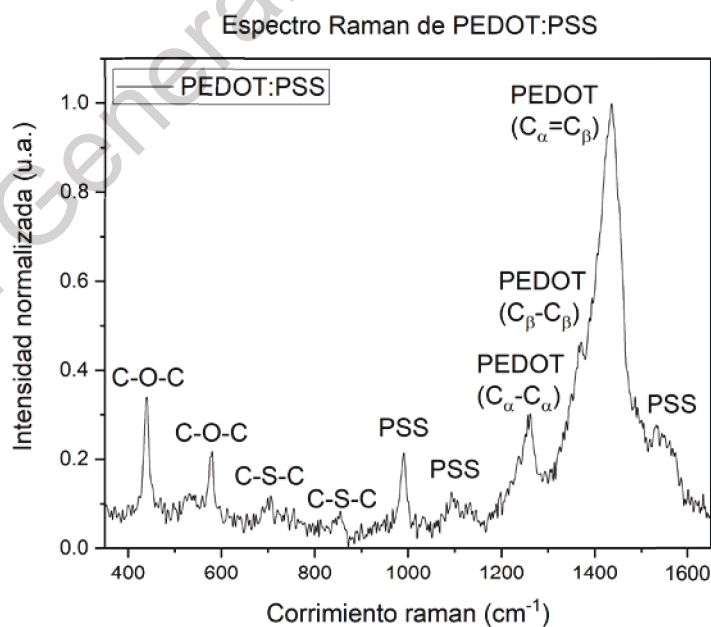


Figura 9. Espectro Raman de películas de PEDOT:PSS con o sin tratamiento térmico.

Utilizando las mediciones de resistividad y efecto hall se obtuvo la estimación de densidad de portadores de carga y la resistividad de las muestras depositadas y con tratamiento térmico tanto en atmósfera inerte como en aire. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 1. Es posible notar que la resistividad del material disminuye al realizar tratamiento térmico en atmósfera inerte, puesto que se incrementa la conductividad al disminuir la humedad relativa y eliminar el solvente residual (Sakkopoulos and Vitoratos, 2014; Gogolin et al., 2016; Reyes-reyes and López-sandoval, 2018; Lombardo et al., 2018).

Tabla 1. Resultados de resistividad por cuatro puntas y efecto Hall del PEDOT:PSS.

<i>Muestra</i>	<i>Densidad de portadores de carga</i> $[cm^{-3}] \times 10^{15}$	<i>Resistividad</i> $[\Omega \cdot cm] \times 10^3$
<i>Aire</i>	3.88	441.7
<i>N₂</i>	1.59	33.8

Finalmente, se realizó la caracterización morfológica de una película de PEDOT:PSS utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés), cuyas imágenes 2D y 3D se muestran en la Figura 10. Se observa en esta una pobre estructura superficial (Massonnet et al., 2014), cuyos máximos logran alcanzar los 30 nm, sin embargo, la altura promedio se mantiene por debajo de los 15 nm considerándose como una superficie homogénea. Tomando en cuenta que el espesor mínimo considerado en celdas orgánicas es de ~ 90 nm la capa activa depositada sobre estas capas de PEDOT:PSS cubren completamente la superficie, teniéndose la seguridad de tener la heteroestructura propuesta. En otras palabras, se intuye que en ningún punto existe contacto directo entre el ánodo (FTO) y la capa activa (P3HT:PC₆₁BM).

Además, la rugosidad promedio (Ra) es de ~ 1.23 nm, mientras que la raíz cuadrada media (Rms) es de ~ 1.78 nm, cuyos valores relativamente bajos indican uniformidad de la película (Mengistie et al., 2014).

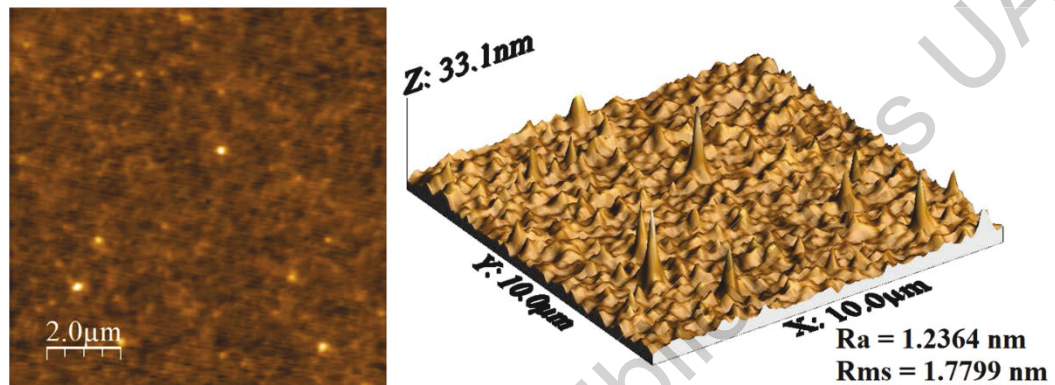


Figura 10. Imágenes AFM 2D (izquierda) y 3D (derecha) de una película de PEDOT:PSS.

VI.1.2 Películas de MoO₃

El MoO₃ depositado sobre sustrato de vidrio tipo corning mediante la técnica de PVD mostrando una transmisión cercana al 80% en el espectro visible y con un borde de absorción en 300 nm (Chibane et al., 2013). Esto se comprobó en varias muestras depositadas (denominadas *M1*, *M2* y *M3*) con el mismo espesor (~ 150 nm), cuyas curvas de transmisión son mostradas en la Figura 11. El ancho de banda óptico estimado es de 3.2 eV.

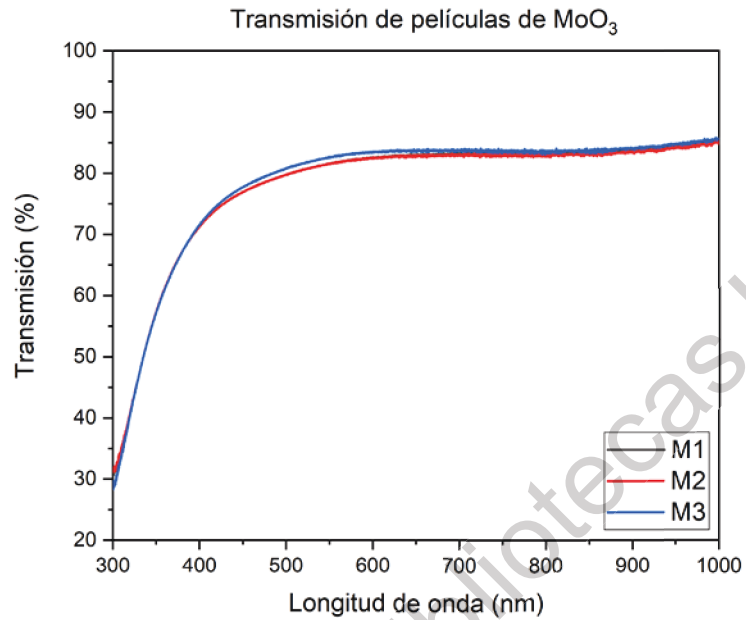


Figura 11. Curvas de transmisión de películas de MoO₃.

El espectro Raman de estas películas puede observarse en la Figura 12. Se observan que son películas policristalinas con modos vibracionales característicos del MoO₃: Las bandas localizadas a 434 cm⁻¹ y 771 cm⁻¹ corresponden a los enlaces O=Mo=O, la banda ubicada a 553 cm⁻¹ pertenece al enlace Mo-O-Mo, mientras que el modo vibracional del enlace O=Mo se encuentra a 1086 cm⁻¹ (Chandoul et al., 2018).

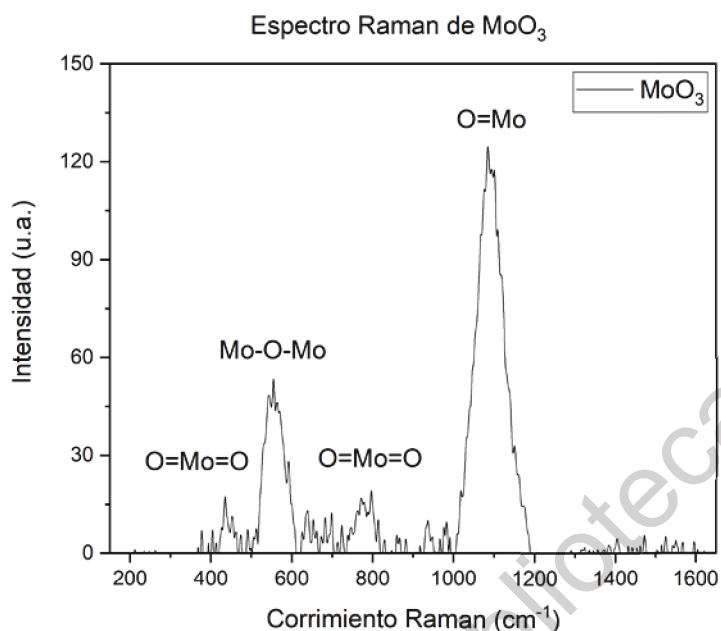


Figura 12. Espectro Raman de una película delgada de MoO_3 .

Se realizó la caracterización de rayos X para encontrar en qué fase fue obtenido el MoO_3 . En el difractograma mostrado en la Figura 13 se han identificado los planos de difracción de las películas depositadas, los cuales pertenecen a una fase hexagonal $h\text{-MoO}_3$ (JCPDS 21-0569) (Chandoul et al., 2018) con los planos de difracción (210) , (300) , (220) , (310) , (320) , (410) , (008) , (218) , (424) y (524) , localizados en 2θ igual a 24° , 30° , 33° , 35° , 41° , 45° , 50° , 57° , 60° y 70° , respectivamente. El plano (300) representa la orientación preferencial del compuesto cuando es depositado por PVD. Mediante los datos generados fue posible determinar y estimar el tamaño del cristal, el cual es de aproximadamente 186 \AA , cuyo estrés fue estimado en 0.74 , indicativo de esfuerzos compresivos en la red. También se determinó que dicho compuesto, por lo tanto, presenta una estructura hexagonal (Stoyanova and Iordanova, 2009; Chandoul et al., 2018).

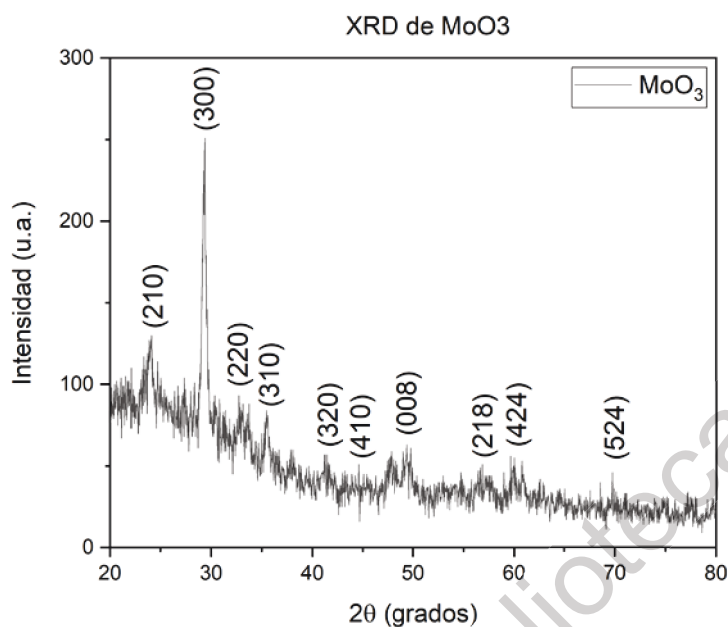


Figura 13. Difracción de rayos x de una película delgada de MoO₃.

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), la cual es mostrada en la Figura 14, en las que se puede observar una morfología uniforme y homogénea. En adición, mediante las imágenes obtenidas se estimó un tamaño de grano de aproximadamente 30 nm.

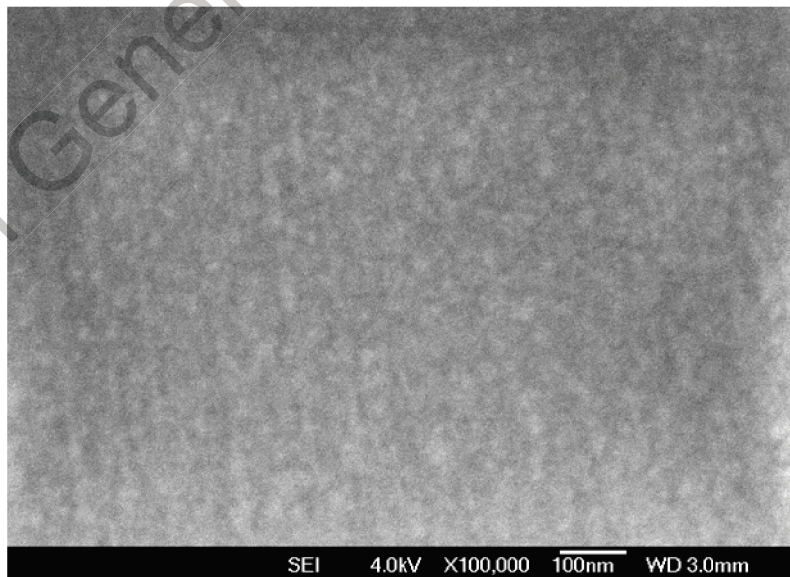


Figura 14. Imagen SEM de una película de MoO₃.

También se determinó la composición química elemental de la superficie de las muestras mediante espectroscopía de difracción de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) y presentando los resultados obtenidos en la Tabla 2 y la Figura 15. En esta se puede apreciar identificados el Mo y el O presente en la molécula (Khojastehnezhad et al., 2015). Así mismo, el porcentaje en peso muestra que los tres átomos de oxígeno, con peso molecular de 16 u, representan el 38.32%, mientras que el Mo, con una masa atómica del 95.94 u, representa el 61.68%. En tanto el porcentaje atómico para los cuatro átomos presentes muestra un posible estado oxidado del compuesto puesto que se tiene un porcentaje atómico de 21.26% del molibdeno y 78.84% del oxígeno debiendo ser 25% y 75% respectivamente.

Tabla 2. Análisis de composición química elemental del MoO₃ en película.

Elemento	ZAF*	Peso elemental (%)	Error de peso	Porcentaje atómico (%)	Error de % atómico	% peso en compuesto
O K	1.405	38.32	+/- 0.29	78.84	+/- 0.60	38.32
Mo L	1.226	61.68	+/- 1.57	21.16	+/- 0.54	61.68
Total	-	100.00	-	100.00	-	100.00

*ZAF = Corrección por número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F).

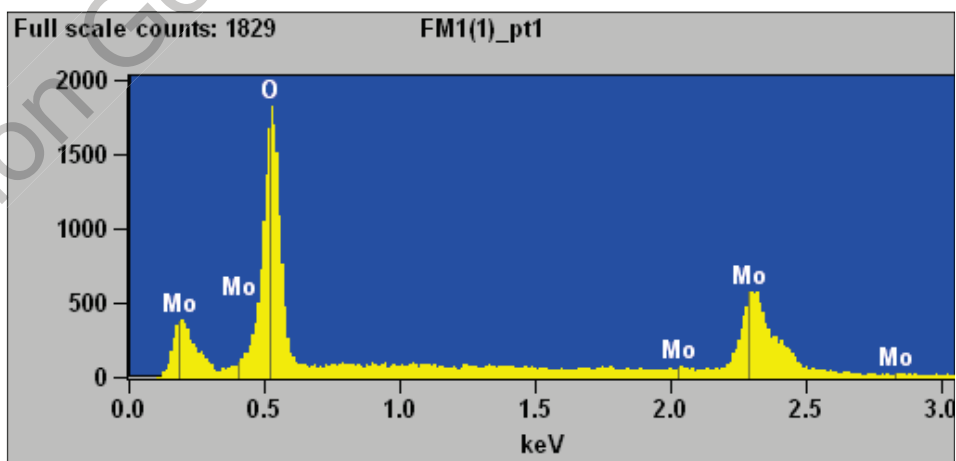


Figura 15. Espectroscopía de difracción de energía del MoO₃.

Para complementar la caracterización del compuesto se realizó medición de resistividad por cuatro puntas y de efecto Hall. Los resultados obtenidos, para las muestras *M1* y *M2*, se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de resistividad y efecto Hall del MoO₃.

<i>Muestra</i>	<i>Densidad de portadores de carga</i> [cm ⁻³] x10 ¹⁴	<i>Movilidad</i> [cm ² /V·s]	<i>Resistividad</i> [Ω·cm] x10 ³
<i>M1</i>	2.5	4.6	14.6
<i>M2</i>	1.5	4.5	15.0

Finalmente, en la Figura 16, se muestran los resultados de AFM realizado a una película de MoO₃ con la finalidad de conocer su morfología. En esta, es posible encontrar que el máximo de altura alcanza los 8 nm. Además, el tamaño de grano es menor que el encontrado en las películas de PEDOT:PSS, lo cual es fundamental al determinar la uniformidad y homogeneidad de la superficie (Ponce-Mosso et al., 2018). Esto se ve reflejado en la estimación del promedio de la rugosidad (Ra) y la raíz media cuadrada (Rms) cuyos valores son cercanos a 0.42 nm y 0.55 nm respectivamente, indicativo de una distribución uniforme y homogénea, recordando que el espesor de la capa depositada es de ~ 10 nm usando PVD.

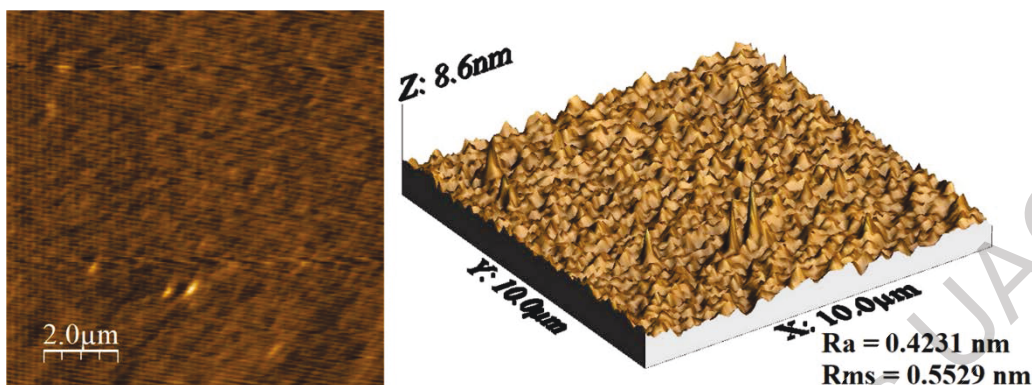


Figura 16. Imágenes AFM 2D (izquierda) y 3D (derecha) de una película de MoO_3 .

VI.1.3 Películas de ZnO

En la Figura 17 se observan las curvas de transmisión del ZnO depositado por la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin-coater*) a 200 RPM, 500 RPM y 3500 RPM con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico (*ctt* y *stt*, respectivamente). Las películas de ZnO que no recibieron tratamiento térmico tienen una transmisión cercana a 100%, no presentan un borde de absorción visible y son indistinguibles al comparar entre espesores. Mientras tanto, las películas que recibieron tratamiento a 550 °C muestran transmisiones entre 95% y 100% en el espectro visible (Sharma et al., 2015; Khantoul et al., 2018). Además, en estas se puede apreciar el borde de absorción, el cual se encuentra en 370 nm (Sharma et al., 2015; Khantoul et al., 2018). Comparando entre estas curvas, la curva con menor transmisión corresponde a la película de mayor espesor. Finalmente, con estos resultados y la metodología de bandas parabólicas se estimó un ancho de banda prohibido de 3.3 eV.

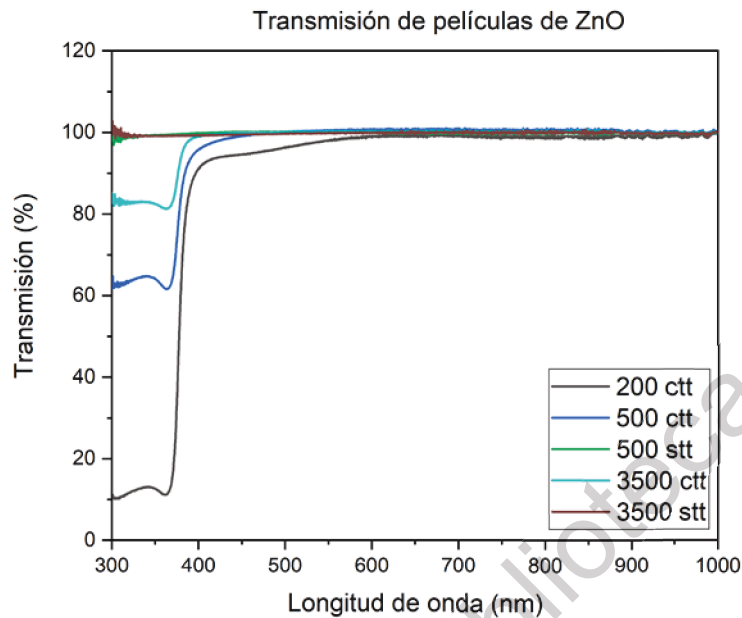


Figura 17. Curvas de transmisión de las películas de ZnO depositadas mediante recubrimiento por centrifugación a 200 RPM, 500 RPM y 3500 RPM con y sin tratamiento térmico.

En la Figura 18 (a y b) se muestran los espectros de transmisión de las películas de ZnO a las cuales se les realizó tratamiento térmico a 450 °C y 550 °C en función del espesor, respectivamente. Las películas que recibieron tratamiento térmico a mayor temperatura muestran una transmisión mayor (cercana a 100 %) respecto a las otras, lo cual se atribuye al incremento de la cristalinidad del material al aumentar la temperatura de tratamiento (Etcheverry et al., 2018).

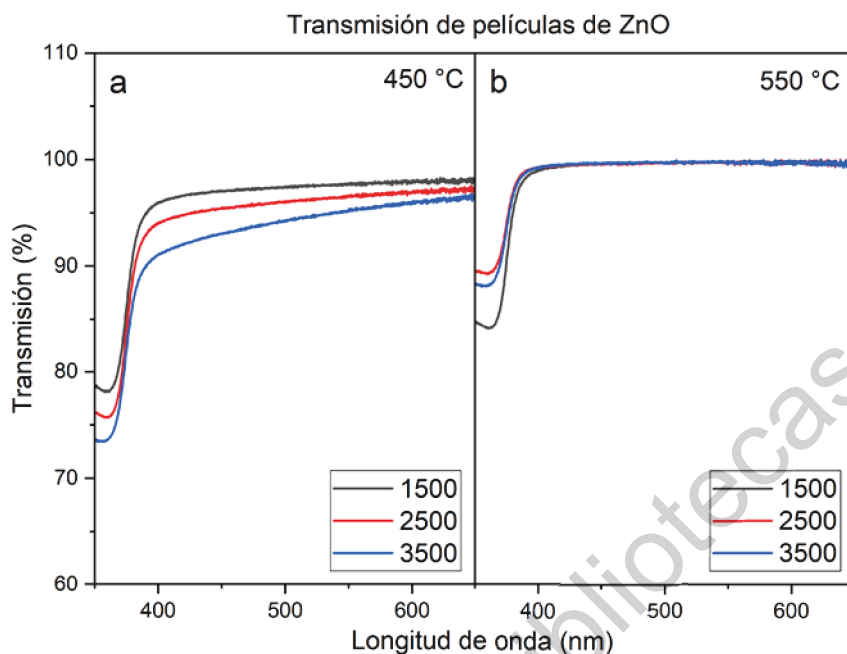


Figura 18. Curvas de transmisión contra longitud de onda de las películas de ZnO con tratamiento térmico: (a) 450 °C y (b) 550 °C.

En tanto, la espectroscopía Raman (Figura 19), medidas con láser azul de 455 nm, muestra a 549 cm^{-1} el modo vibracional 1LO correspondiente a la oscilación lateral de la molécula, mientras tanto en 1088 cm^{-1} se observa el modo vibracional correspondiente al vidrio (sustrato) utilizado (Tiwari et al., 2015). Los modos vibracionales situados a 436 cm^{-1} y 946 cm^{-1} corresponde a el enlace Zn-O y el enlace C-C, presente en el radical orgánico (CH_3COO^-) del acetato de zinc dihidratado (propio del proceso sol-gel de ZnO), respectivamente (Tiwari et al., 2015).

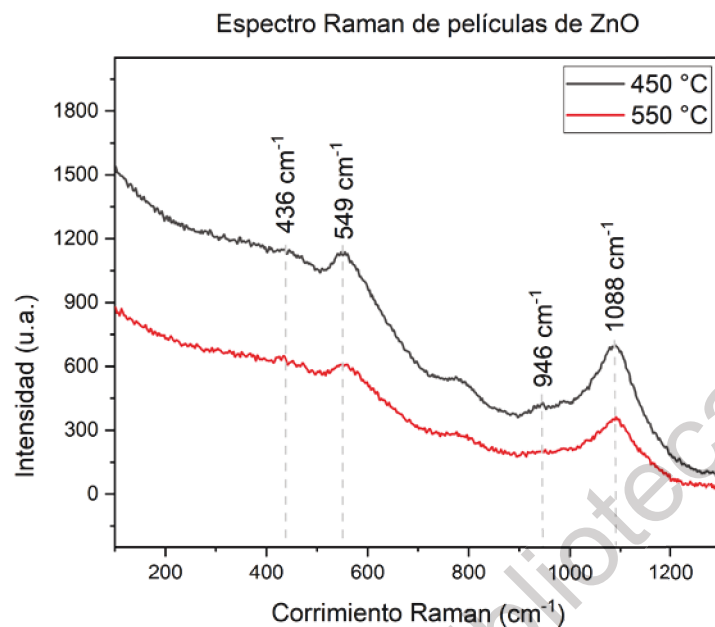


Figura 19. Espectro Raman de películas de ZnO con tratamiento térmico a 450 °C y 550 °C.

La difracción de rayos X realizada al ZnO (Figura 20) muestra los planos característicos de dicho compuesto, donde los planos de difracción (100), (002) y (101) coinciden muy bien con el patrón (JCPDF 89-1397) (Shobha et al., 2019) con estructura hexagonal tipo wurtzita. Con los resultados de difracción, se estimó un tamaño de cristal de aproximadamente 417 Å y un estrés de -0.035, indicativo de una red cristalina en tensión (Shobha et al., 2019).

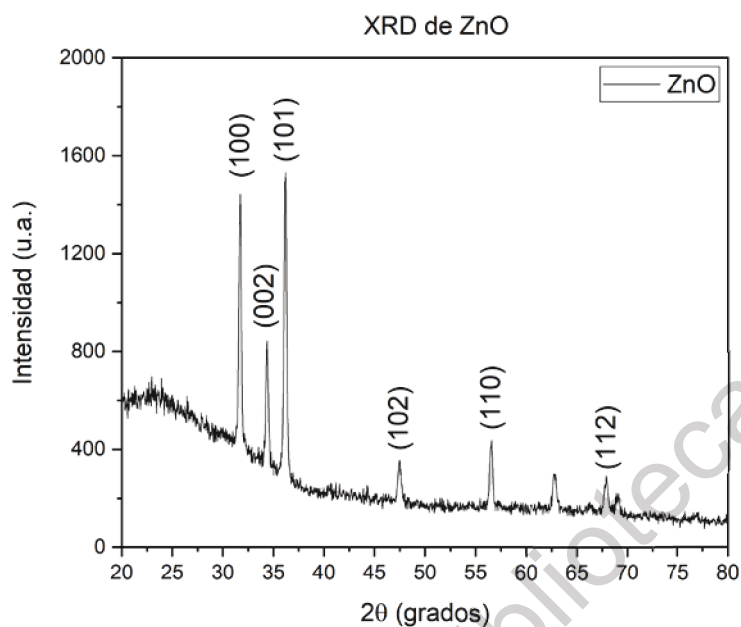


Figura 20. Difracción de rayos x de las películas de ZnO.

Mientras tanto, la caracterización eléctrica se llevó a cabo mediante mediciones de efecto Hall y resistividad de cuatro puntas donde se obtuvo una densidad de portadores de carga de $31.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y una resistividad de $4.1 \times 10^4 \text{ } \Omega\text{-cm}$ para la muestra con tratamiento térmico a $550 \text{ } ^\circ\text{C}$ como se puede observar en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de resistividad y efecto Hall del ZnO.

<i>Temperatura</i>	<i>Densidad de portadores de carga</i> $[\text{cm}^{-3}] \times 10^{15}$	<i>Movilidad</i> $[\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}] \times 10^2$	<i>Resistividad</i> $[\Omega\cdot\text{cm}] \times 10^4$
450 °C	10.7	2.0	3.9
550 °C	31.6	2.2	4.1

Las imágenes SEM (a y b de la Figura 21) muestran una morfología mesoporosa y homogénea, cuya película depositada tiene un espesor 250 nm.

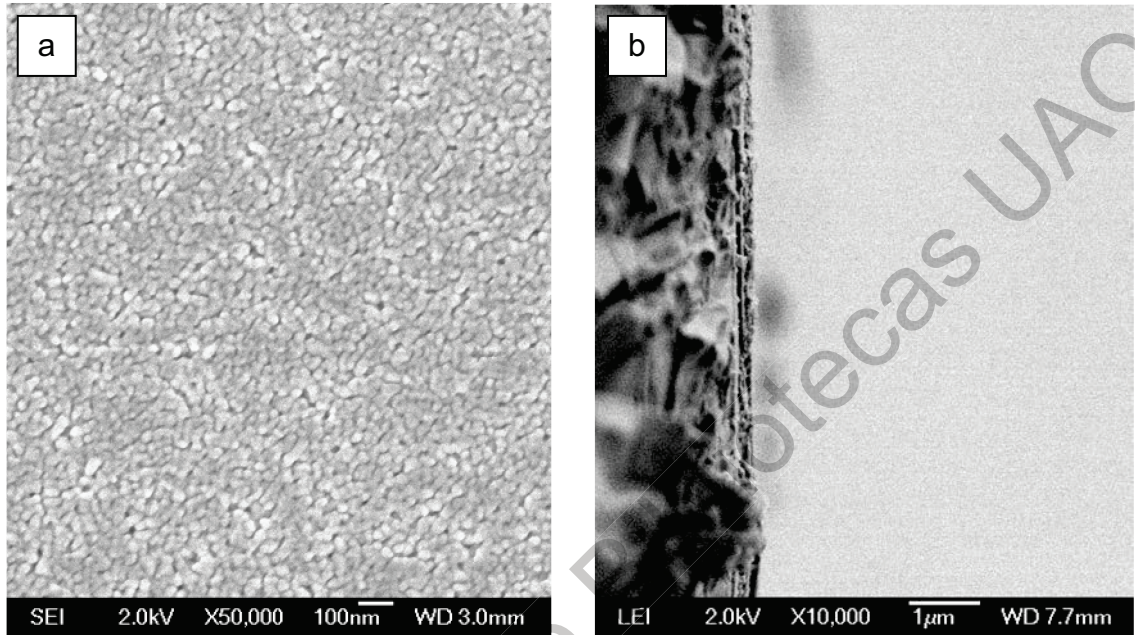


Figura 21. Imágenes SEM del ZnO de una película de 250 nm donde se puede ver a) la morfología mesoporosa y un tamaño de grano de 30 nm y b) imagen de la sección transversal.

La caracterización morfológica se realizó mediante AFM, cuyas imágenes 2D y 3D se encuentran en la Figura 22. Se aprecia una morfología relativamente uniforme y homogénea. Es evidente que depositar una capa activa menor a 100 nm podría ocasionar problemas en la heteroestructura, pues en algunas zonas existiría un contacto directo entre las capas adyacentes a la capa activa. Además, al visualizarla rugosidad promedio (R_a) y la raíz cuadrada (R_{ms}) se observan valores relativamente altos (2.94 nm y 7.92 nm, respectivamente) por lo que, con base a

estos parámetros, se estima una baja uniformidad superficial de la película, pero se encuentran en los valores encontrados en literatura (Boryło et al., 2017).

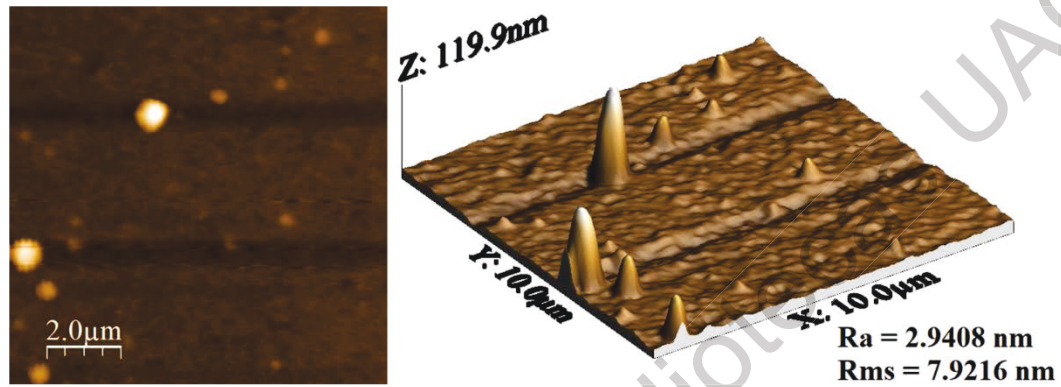


Figura 22. Imágenes AFM 2D (izquierda) y 3D (derecha) de una película de ZnO.

VI.1.4 Películas de TiO₂

En la Figura 23 (a y b) se muestran los espectros de transmisión de las películas de TiO₂, depositadas por la técnica de recubrimiento por centrifugación, a las cuales se les realizó tratamiento térmico a 450 °C y 550 °C en atmósfera abierta, respectivamente. Ambos juegos de curvas muestran transmisiones superiores al 90% en el espectro visible, sin embargo, las curvas correspondientes tratadas a 550 °C muestran mayor uniformidad en la relación RPM vs transmisión, en la cual es fácil apreciar que al incrementar las RPM la película depositada es más delgada permitiendo mayor transmisión (Ferdaus, 2014). Además, con las curvas de transmisión presentadas se estimó un ancho de banda prohibido de 3.2 eV.

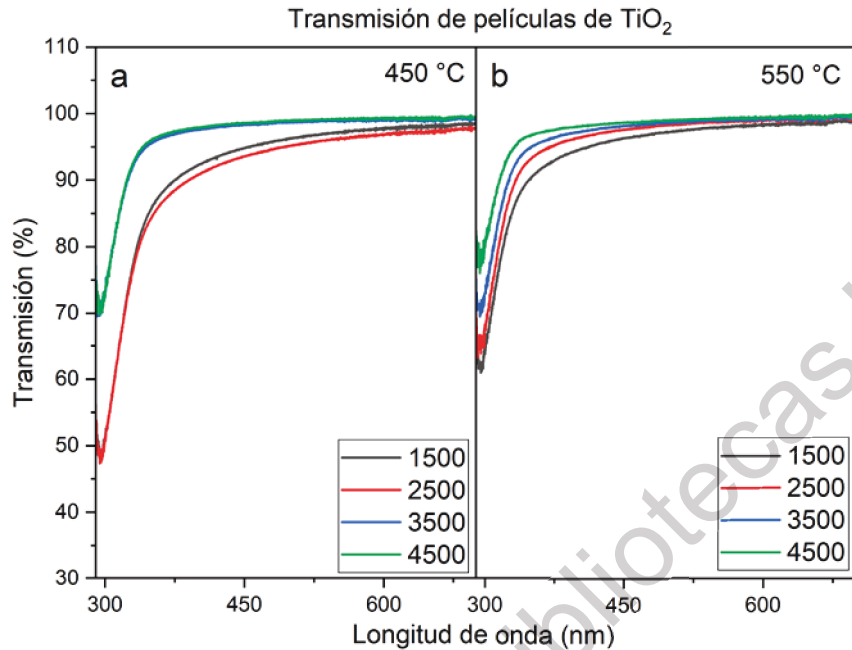


Figura 23. Curvas de transmisión contra longitud de onda de las películas de TiO₂ con tratamiento térmico: (a) 450 °C y (b) 550 °C.

La temperatura de tratamiento térmico de estas películas es a 550°C para obtener la fase anatasa. Por esta razón se realizó la caracterización de esta película mediante espectroscopía Raman, cuyo espectro puede visualizarse en la Figura 24. En espectro Raman del TiO₂ es posible apreciar los modos vibracionales típicos de este compuesto, los cuales se encuentran a 138 cm⁻¹, 191 cm⁻¹, 392 cm⁻¹, 509 cm⁻¹, 632 cm⁻¹ (Zhang et al., 2014). Además, en el espectro es posible identificar los modos vibracionales del sustrato de vidrio (cerca de 550 cm⁻¹ y 1100 cm⁻¹), debido al bajo espesor de la película (Tiwari et al., 2015).

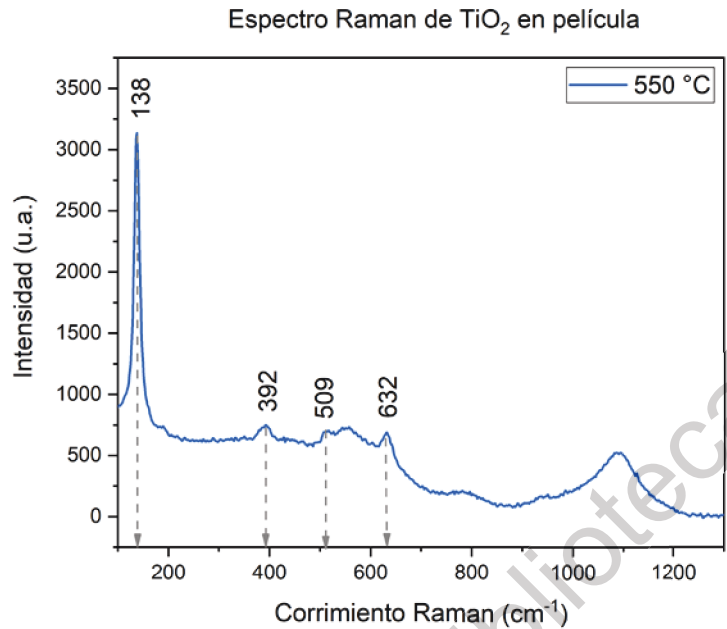


Figura 24. Espectro Raman de películas de TiO₂ con tratamiento térmico a 550 °C

Se complementó la caracterización con la difracción de rayos X, para determinar la fase presente en la muestra. En la Figura 25 se muestra el difractograma de rayos X de una muestra de TiO₂ en polvo, mostrando los máximos de difracción (101), (004), (200), (105), (204), (116) y (115) pertenecientes a la fase anatasa (PDF 21-1272) (Urbano et al., 2011). Cabe destacar que dichos planos se encuentran también en las muestras depositadas en película, con la salvedad que la intensidad del plano (101) es superior indicando que este se encuentra mayormente presente (plano preferencial) en este tipo de depósitos (Tahernia and Raoufi, 2016).

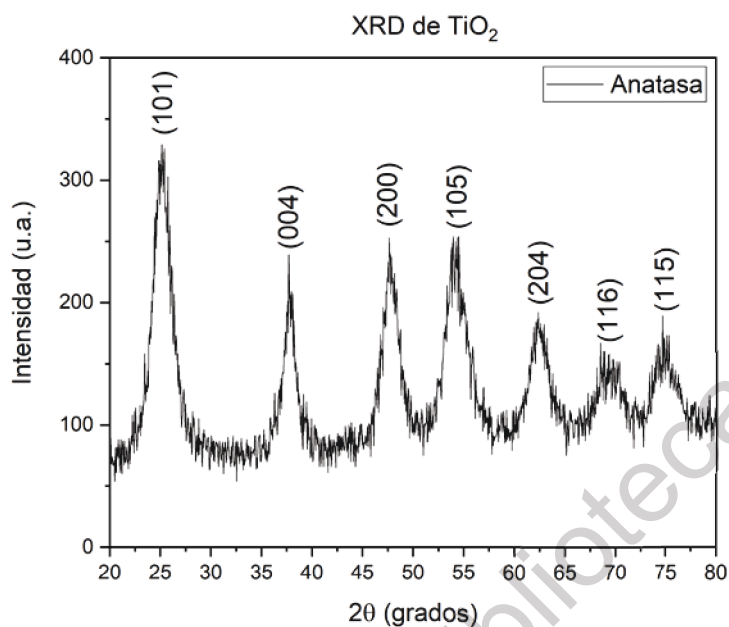


Figura 25. Difracción de rayos x de TiO₂ en polvo.

Además, se realizó la caracterización eléctrica del material mediante resistividad de cuatro puntas y efecto Hall, cuyos resultados pueden visualizarse en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de resistividad y efecto Hall del TiO₂.

Temperatura	Densidad de portadores de carga [cm ⁻³] x10 ¹⁵	Movilidad [cm ² /V·s] x10 ²	Resistividad [Ω·cm] x10 ⁴
450 °C	3.3	1.5	4.0
550 °C	2.0	3.1	3.9

Para finalizar, se realizó la caracterización morfológica una película de TiO_2 mediante AFM. Las imágenes 2D y 3D de AFM se muestran en la Figura 26. Es posible apreciar que la altura máxima supera los 15 nm, pero no rebasa los 20 nm lo cual se considera favorable para las capas suprayacentes (Wojcieszak et al., 2008). Además, el promedio de rugosidad y la raíz media cuadrática (cuyos valores son ~ 1.36 nm y ~ 1.74 nm, respectivamente) se consideran relativamente bajos (pero similares a la literatura), indicando una baja rugosidad, una gran uniformidad y buena homogeneidad de la superficie del material (Bumi and Andounohu, 2010).

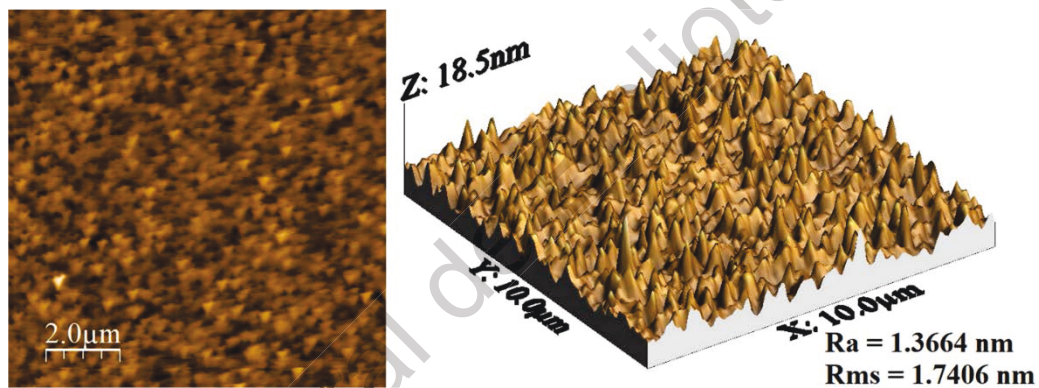


Figura 26. Imágenes AFM 2D (izquierda) y 3D (derecha) de una película de TiO_2 .

VI.1.5 Películas delgadas de la mezcla de P3HT:PC₆₁BM

La transmisión obtenida para diferentes concentraciones de P3HT y PC₆₁BM (con espesor total final de 250 nm) se observa en la Figura 27. Se presentan en total 5 soluciones donde se varió el porcentaje en peso de los polímeros en proporciones 1:1, 1:2 y 2:1, así como una solución de P3HT y una de PC₆₁BM al 100% cada una. En la misma figura se han identificado las bandas de absorción correspondientes tanto al P3HT como al PC₆₁BM (Jin and Wang, 2015; Pathak et al., 2015). Además, en ambos polímeros, al incrementar la concentración de un compuesto respecto al otro se incrementa la absorción de dicho compuesto. Entonces, para el caso del P3HT la mezcla con menor absorción corresponde a la

solución 1:2 (1 parte de P3HT por dos de PC₆₁BM), incrementándose cuando la proporción es 1:1 y 2:1 (dos partes de P3HT por uno de PC₆₁BM), siendo entonces la solución denominada *P3HT* (100%) la que presenta mayor absorción de esta banda. Lo mismo sucede con el polímero PC₆₁BM, siendo 2:1, 1:1, 1:2 y PC₆₁BM las soluciones en el orden creciente de la absorción de la banda de este compuesto.

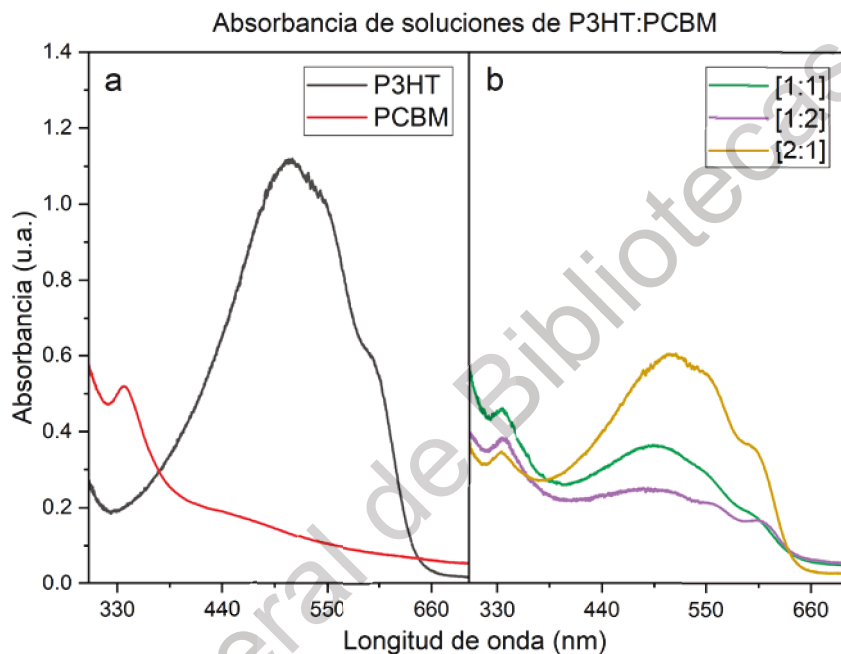


Figura 27. Curvas de transmisión contra longitud de onda de soluciones de: a) P3HT y PC₆₁BM y b) P3HT:PC₆₁BM a diferentes concentraciones.

La Figura 28 muestra el análisis de espectroscopía Raman realizado a las diferentes soluciones obtenidas donde se varió la proporción en peso de los polímeros. De manera análoga a la transmisión de las películas, la intensidad de los modos vibracionales del P3HT incrementan al aumentar la concentración del polímero en la solución. En esta figura se pueden encontrar los modos vibracionales de la mezcla, los cuales se encuentran localizados en 731 cm⁻¹, 1386 cm⁻¹, 1449 cm⁻¹, 1469 cm⁻¹ y 2889 cm⁻¹ (Gao et al., 2014; Anefnaf et al., 2016). La banda ubicada a 731 cm⁻¹ corresponde a la deformación vibracional del enlace C-S-C

(Anefnaf et al., 2016), mientras que el modo vibracional a 1386 cm^{-1} corresponde al enlace C-C de la estructura principal (Gao et al., 2014). Además, los modos a 1449 cm^{-1} y 1469 cm^{-1} son característicos del enlace C=C en las cadenas de agregados y no agregados del anillo de tiofeno del P3HT (Gao et al., 2014; Anefnaf et al., 2016), respectivamente (dicha banda solo es posible reconocerla al efectuar deconvolución sobre el espectro Raman). Finalmente, el enlace C-H está ligado al modo vibracional 2889 cm^{-1} (Gao et al., 2014).

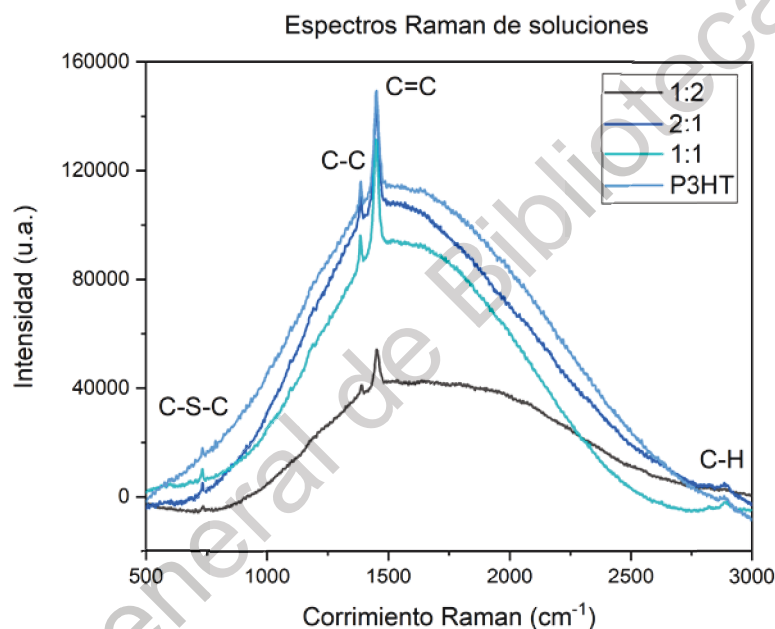


Figura 28. Espectro Raman de P3HT:PC₆₁BM a diferentes concentraciones.

Comparando las películas con concentración de 1:1 con y sin tratamiento térmico (Figura 29), acotadas como *ctt* y *stt*, respectivamente, se observa que la intensidad en esta última es menor, debido a la presencia de solvente residual (diclorobenceno). La luminiscencia ocasionada por el solvente puede disminuirse al realizar tratamiento térmico, con lo cual se evapora la mayor parte del solvente residual.

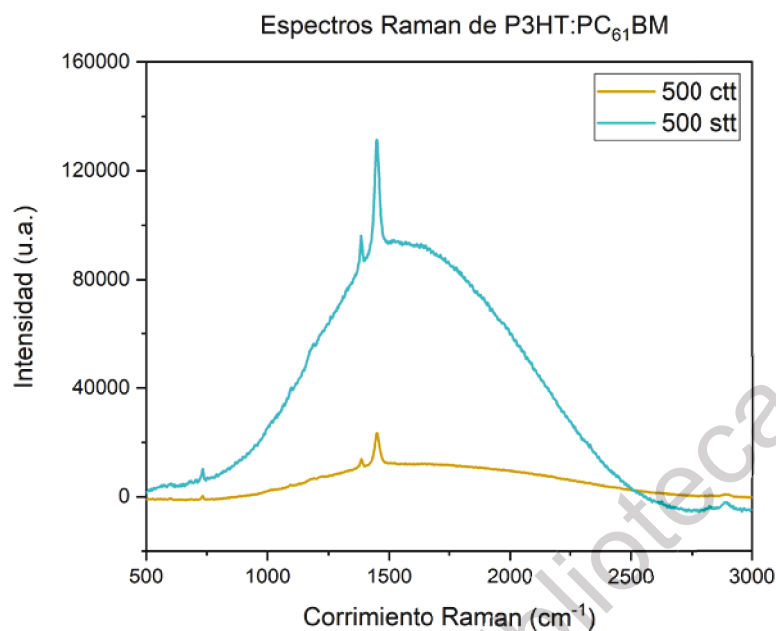


Figura 29. Comparativo de espectros Raman de P3HT:PC₆₁BM con tratamiento térmico y sin tratamiento.

VI.2 Eficiencia solar de dispositivos.

La eficiencia solar de los dispositivos fue medida utilizando un simulador solar AAA, Newport, en condiciones estándar de 25 °C a 1.5 AM, con una potencia por área equivalente a 100 mW/cm² (Granda-Gutiérrez et al., 2013). Cada dispositivo a continuación descrito fue medido en iguales condiciones, obteniéndose las curvas J-V presentadas en cada sección.

VI.2.1 Celda base sin capas transportadoras.

La celda base representa un medio de comparación para validar o refutar la hipótesis planteada, bajo las mejores condiciones encontradas en cada caso.

VI.2.1.1 FTO/P3HT:PC₆₁BM/Ag

En la Figura 30 se muestra la heteroestructura del dispositivo orgánico base y el respectivo diagrama de niveles energéticos. Se puede notar que carece de capas transportadoras, haciendo de esta estructura la más simple construida, pues solo consta de los electrodos (cátodo y ánodo) y de la capa activa en heterounión.

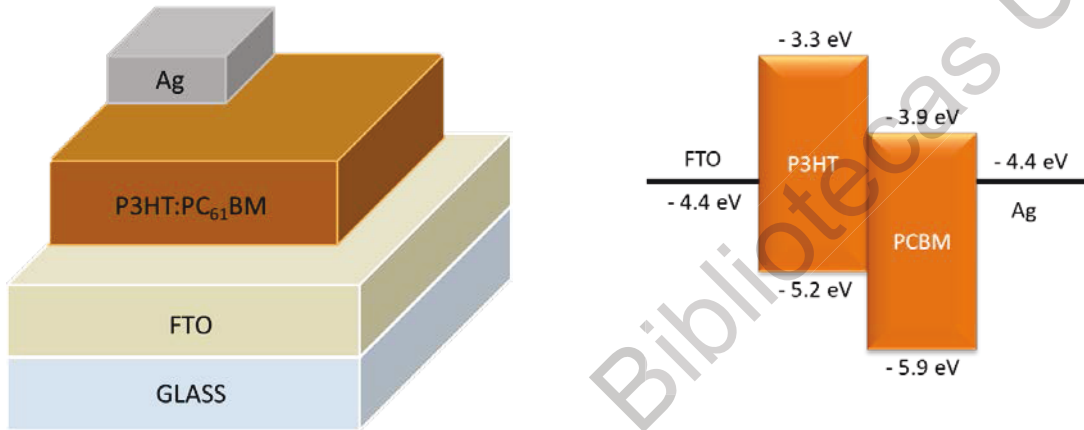


Figura 30. Izquierda, representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/P3HT:PC₆₁BM/Ag y, derecha, el correspondiente diagrama de niveles energéticos.

En la imagen se puede ver un potencial de 1.3 eV, que está definido como la diferencia entre el LUMO del aceptor (-3.9 eV) y el HOMO del donador (-3.3 eV), mientras que las pérdidas de generación de carga es de 0.6 eV, que puede ser obtenida como la diferencia entre el potencial y el ancho de banda del donador. En adición, es sabido que un sistema de conversión eficiente tiene una desviación de ~300 meV entre las energías de los orbitales moleculares del donador y el aceptor, por lo que no se considera totalmente eficiente el sistema P3HT:PC₆₁BM al tener una desviación de 600 meV (Menke et al., 2018).

Otro punto a destacar es que no se está generando un contacto óhmico. Este se genera eligiendo el electrodo correcto tal que la diferencia de potencial es suficientemente pequeña para permitir el paso de los portadores de carga a través del mismo con una pequeña resistencia en ambas direcciones (Dittrich, 2018). Sin

embargo, en este caso existe una diferencia de 0.5 eV, la cual es equivalente al voltaje de circuito abierto (V_{oc}) teórico de las celdas orgánicas base P3HT:PC₆₁BM, que además está limitado teóricamente por el potencial incorporado, V_{bi} (*built-in potential* en inglés) (Tan et al., 2018), disminuyendo no solamente el V_{oc} , si no también la densidad de corriente de corto circuito (J_{cs}) y el facto de llenado (FF).

Un primer experimento llevó a comparar dos espesores de la capa activa: 180 nm y 250 nm. En la literatura el espesor recomendado para esta capa oscila entre 200 y 250 nm, siendo este último valor el más utilizado (Min et al., 2014; Zhao and Alford, 2018). Es posible demostrar en la Figura 31 que la eficiencia es superior cuando se utiliza un espesor de 250 nm, respecto al que utiliza 180 nm obteniendo una eficiencia de 0.919% y 0.308%, respectivamente.

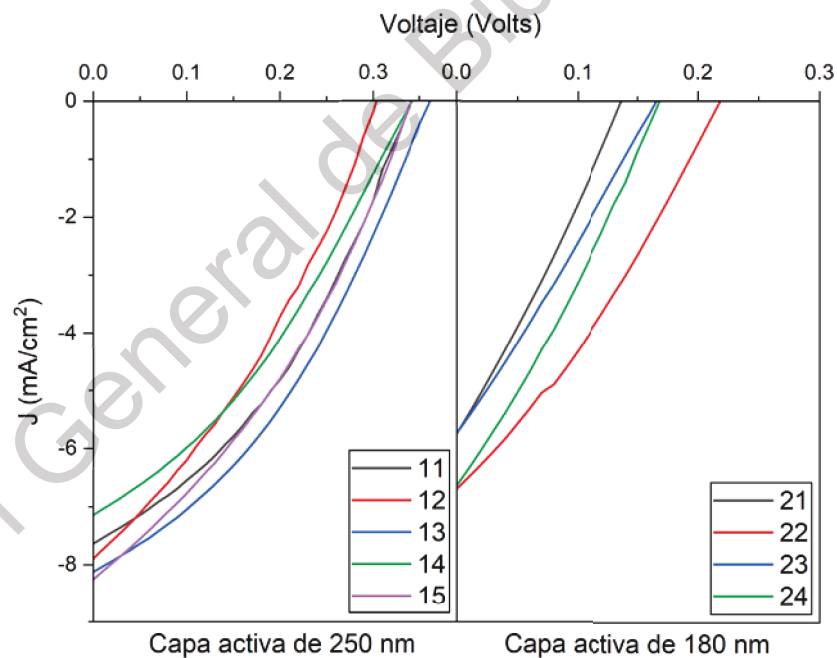


Figura 31. Curvas J-V de las celdas depositadas con configuración FTO/ P3HT:PC₆₁BM /Ag al variar el espesor de la capa activa.

Cabe destacar que las celdas con espesor de 250 nm (capa activa) tienen los mejores valores para las variables reportadas, pues el voltaje de circuito abierto (Voc) mínimo encontrado es superior a los 0.30 Volts, la densidad de corriente en corto circuito supera los 7 mA/cm², mientras que el menor factor de llenado se encuentra cercano a 0.33. Estos valores pueden ser visualizados de mejor manera en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados obtenidos de las celdas depositadas al variar el espesor de la capa activa.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	7.671	0.342	0.366	0.960	0.919
12	7.911	0.303	0.328	0.786	
13	8.177	0.362	0.358	1.060	
14	7.164	0.341	0.339	0.828	
15	8.274	0.342	0.339	0.961	
21	5.721	0.137	0.272	0.213	0.308
22	6.661	0.217	0.305	0.441	
23	5.747	0.165	0.268	0.254	
24	6.587	0.165	0.297	0.322	

Posteriormente, con motivo de comparación se desarrollaron las celdas con capa activa de 250 nm, pero variando la relación en peso de la solución de P3HT y PC₆₁BM. Las curvas J-V obtenidas pueden apreciarse en la Figura 32 y Figura 33, mientras que los cálculos correspondientes para obtener la eficiencia de las celdas se observan en la Tabla 7 y la Tabla 8, cuyas proporciones son 2:1 y 1:2, respectivamente.

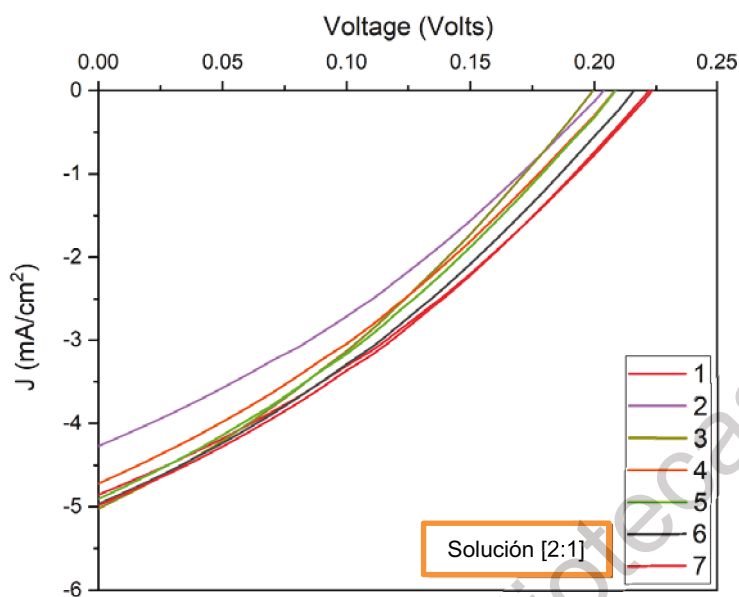


Figura 32. Curvas J-V de las celdas depositadas con configuración FTO/ P3HT:PC₆₁BM /Ag con proporción en solución 2:1 de P3HT:PC₆₁BM.

Se puede ver que al usar una solución 2:1 en la capa activa el factor de llenado alcanzado oscila de 0.314 y 0.323, que aunado al Voc y Jsc dan una eficiencia desde 0.274% hasta 0.354% como máximo.

Tabla 7. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con la solución 2:1 de P3HT:PC₆₁BM.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
1	4.950	0.223	0.320	0.354	0.325
2	4.278	0.199	0.322	0.274	
3	4.903	0.208	0.314	0.320	
4	4.711	0.208	0.318	0.312	
5	4.929	0.201	0.321	0.317	
6	4.929	0.217	0.323	0.345	
7	4.940	0.223	0.320	0.353	

Mientras tanto, para la solución 1:2 el factor de llenado oscila entre 0.200 y 0.250, común cuando las curvas J-V son representadas por rectas. Las eficiencias otorgadas por estas curvas son menores a 0.01%, teniendo un máximo de 0.071%.

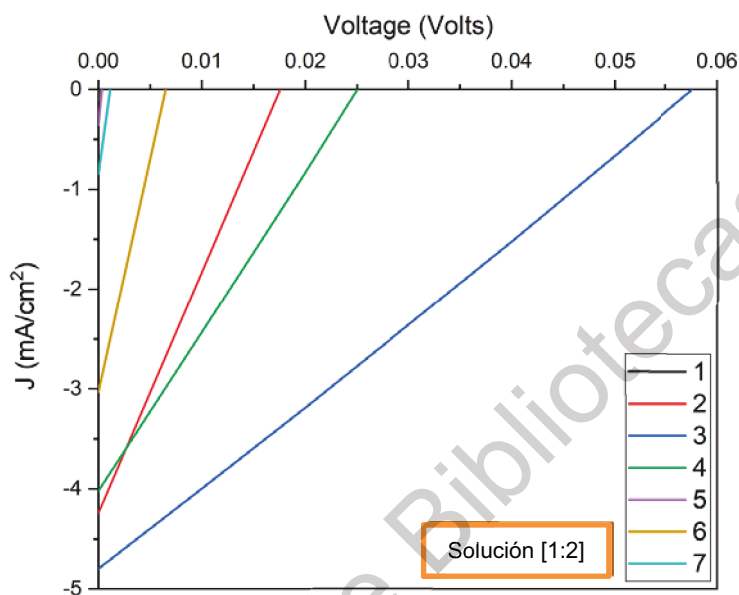


Figura 33. Curvas J-V de las celdas depositadas con configuración FTO/ P3HT:PC₆₁BM /Ag con proporción en solución 1:2 de P3HT:PC₆₁BM.

Tabla 8. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con la solución 1:2 de P3HT:PC₆₁BM.

Muestra	J _{sc} mA/cm ²	V _{oc} Volts	Factor de llenado	Eficiencia (%)	Promedio eficiencia (%)
1	0.105	<0.001	0.250	0.002	0.018
2	4.182	0.019	0.200	0.016	
3	4.807	0.058	0.250	0.071	
4	4.038	0.025	0.230	0.023	
5	0.351	<0.001	0.250	0.005	
6	2.980	0.006	0.220	0.004	
7	0.844	0.001	0.250	0.007	

Comparando los resultados de las diferentes soluciones [1:1], [2:1] y [1:2] es posible determinar que los mejores resultados encontrados, tanto para el Voc, la Jcs y para el FF, son cuando el dispositivo depositado cuenta con una capa activa de 250 nm en solución [1:1] de P3HT:PC₆₁BM. Los peores resultados son cuando el aceptor duplica el porcentaje en peso del donador.

Se encontró que la solución 1:1 presenta las mejores eficiencias respecto a las soluciones 2:1 y 1:2 (Trung et al., 2011) ya que las eficiencias obtenidas con estas soluciones fueron 0.325% y 0.020%, respectivamente, esto debido a que los Voc y la J son inferiores a las obtenidas con la solución 1:1, derivado de la disminución de la absorción en el espectro visible (para el caso de la solución 1:2) y la disminución del fullereno (solución 2:1) que en la correcta proporción promueve la disociación del par electrón-hueco al incrementarse el área de contacto entre el P3HT y el PC₆₁BM (Kalonga et al., 2013; Hussein, 2015).

VI.2.2 PEDOT:PSS como capa transportadora de huecos.

VI.2.2.1 FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al

La estructura de la celda fabricada y el diagrama de niveles energéticos son mostrados en la Figura 34, respectivamente. En este se depositó una capa activa de aproximadamente 250 nm. El dispositivo con cátodo LiF/Al, cuyos espesores estimados fueron 2 nm y 100 nm, respectivamente, fue comparado con un dispositivo sin LiF. Se puede apreciar en la Figura 35 las curvas J-V de los dispositivos construidos, mientras que los resultados obtenidos y cálculos se encuentran en la Tabla 9. Aparentemente no existe diferencia al comparar las celdas con cátodo compuesto de LiF/Al respecto a las que no cuentan con LiF, sin embargo al comparar valores como el FF se puede notar que el dispositivo sin LiF tiene mejores factores. Esto se ve reflejado al comparar la eficiencia promedio obtenida, siendo esta última mayor al usar como cátodo únicamente Al (0.006%).

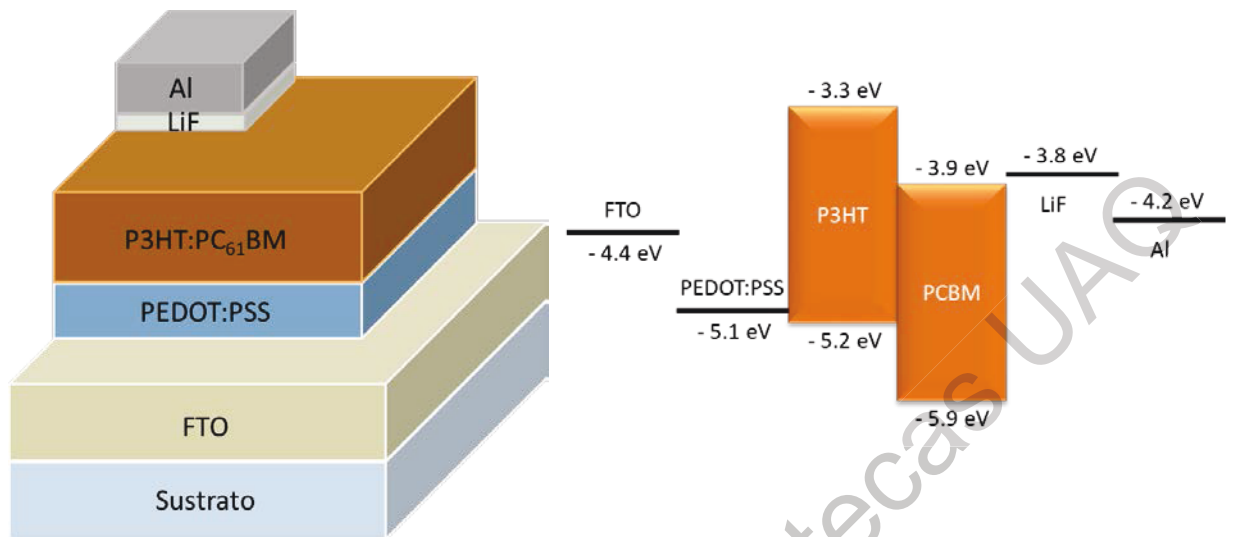


Figura 34. Representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al y el correspondiente diagrama de niveles energéticos.

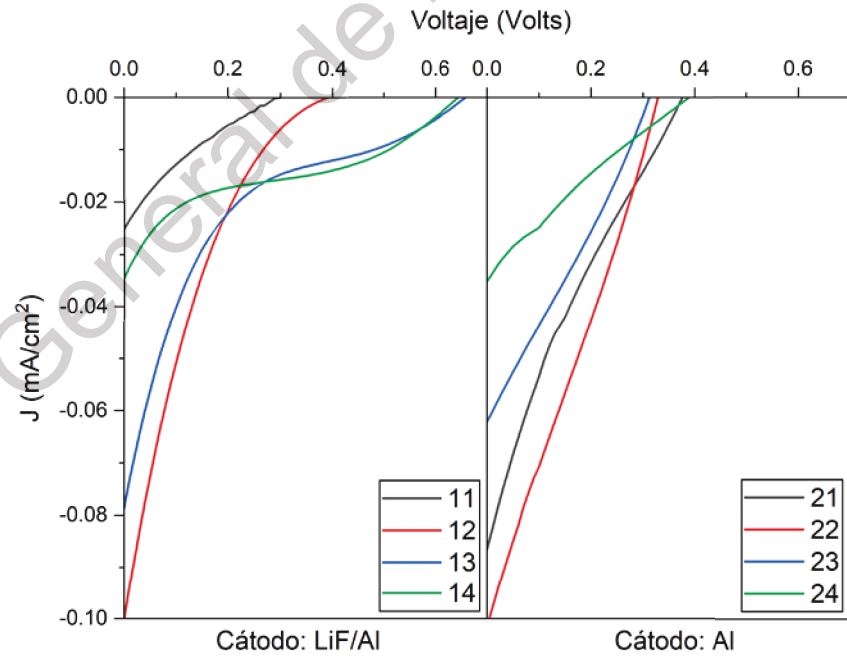


Figura 35. Curvas J-V de las celdas depositadas con cátodo de LiF/Al (izquierda) y Al (derecha).

Tabla 9. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con LiF/Al y Al como cátodo.

Muestra	J_{sc} mA/cm^2	V_{oc} Volts	Factor de llenado	Eficiencia (%)	Promedio eficiencia (%)
11	0.024	0.302	0.18	0.001	0.004
12	0.100	0.390	0.13	0.005	
13	0.078	0.660	0.08	0.004	
14	0.034	0.643	0.25	0.006	
21	0.087	0.375	0.20	0.006	0.006
22	0.101	0.330	0.26	0.008	
23	0.062	0.314	0.27	0.005	
24	0.035	0.438	0.19	0.003	

VI.2.2.2 FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ag

La estructura de la celda solar puede observarse en la Figura 36. En la Figura 37 y la Tabla 10 se muestran las curvas J-V y los resultados obtenidos de los dispositivos elaborados con esta configuración variando las revoluciones por minutos para obtener una capa activa de 250 nm (celdas 1 a 4) y 130 nm (celdas 5 a 8), respectivamente. En ambos casos es posible apreciar factores de llenado cercanos a 0.25, considerándose líneas rectas, indicativo de resistencias en serie y paralelo ocasionadas por el bajo aprovechamiento del polímero PEDOT:PSS con la técnica utilizada para su depósito. Además, la densidad de corriente y el voltaje máximos son inferiores a 0.3 mA/cm² y 0.055 volts, respectivamente, y que corresponden a los dispositivos con una capa activa depositada a bajas revoluciones. Se puede afirmar que las películas depositadas con espesor de 250 nm presentan mayor eficiencia de conversión energética (con la que se obtuvo un promedio de 0.002%) en contraste con las depositadas a mayores revoluciones.

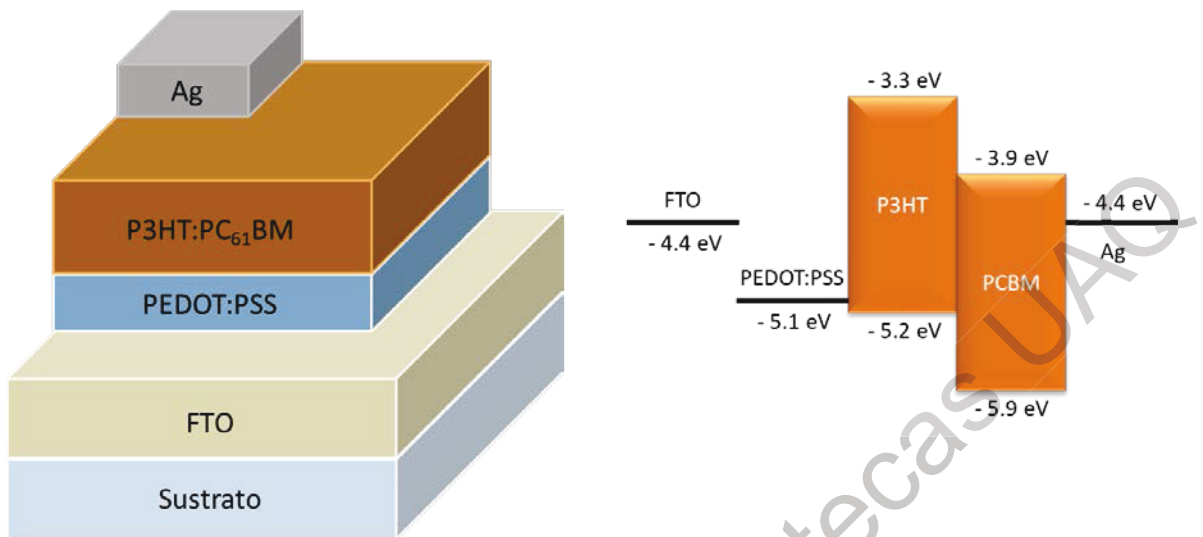


Figura 36. Representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ag y el correspondiente diagrama de niveles energéticos.

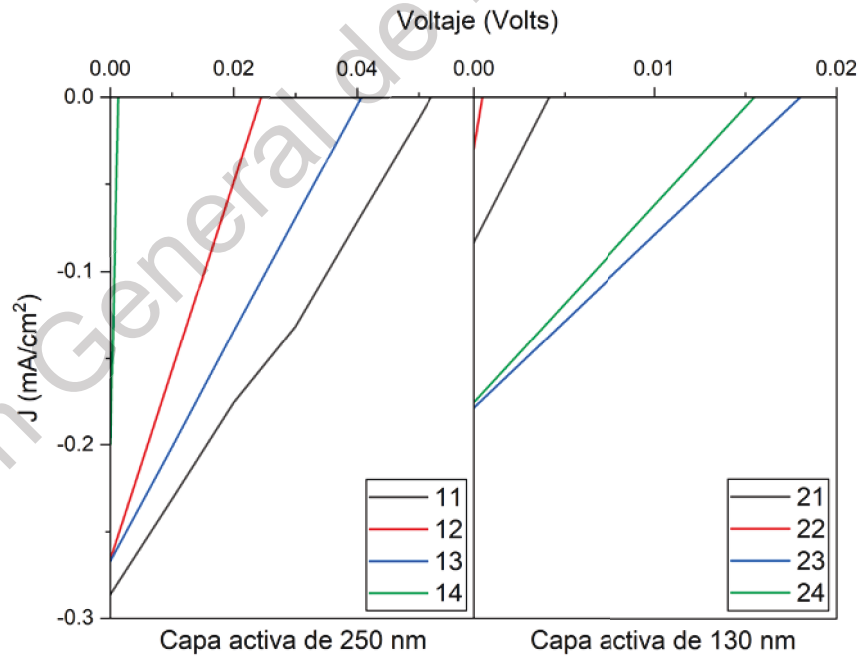


Figura 37. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ag depositadas con espesores de 250 nm y 130 nm.

Tabla 10. Resultados obtenidos de las celdas depositadas al variar el espesor.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	0.285	0.052	0.26	0.004	0.002
12	0.265	0.024	0.24	0.001	
13	0.265	0.041	0.25	0.002	
14	0.177	0.001	0.20	<0.001	
21	0.080	0.004	0.28	<0.001	<0.001
22	0.025	<0.001	0.24	<0.001	
23	0.178	0.018	0.25	<0.001	
24	0.177	0.015	0.25	<0.001	

Posteriormente se fabricaron las celdas con la misma configuración, en la cual se varió la atmósfera de depósito (aire y nitrógeno) cuyas curvas J-V y cálculos pueden ser observados en la Figura 38 y la Tabla 11. Como se demostró al depositar las películas de PEDOT:PSS, y se comprobó con las celdas fabricadas, la presencia de oxígeno durante el tratamiento térmico degrada los polímeros utilizados reduciendo la eficiencia (Sakkopoulos and Vitoratos, 2014): el promedio de las celdas depositadas en aire es ~0.1%, mientras que la alcanzada por las segundas es ~0.2%. Además, en ninguna de las curvas logran alcanzar los 0.25 volts de Voc, ni 5.5 mA/cm² de Jsc. Cabe destacar que no existe buena uniformidad en las celdas fabricadas debido a que no son consistentes las densidades ni los voltajes comparando las diferentes muestras entre sí.

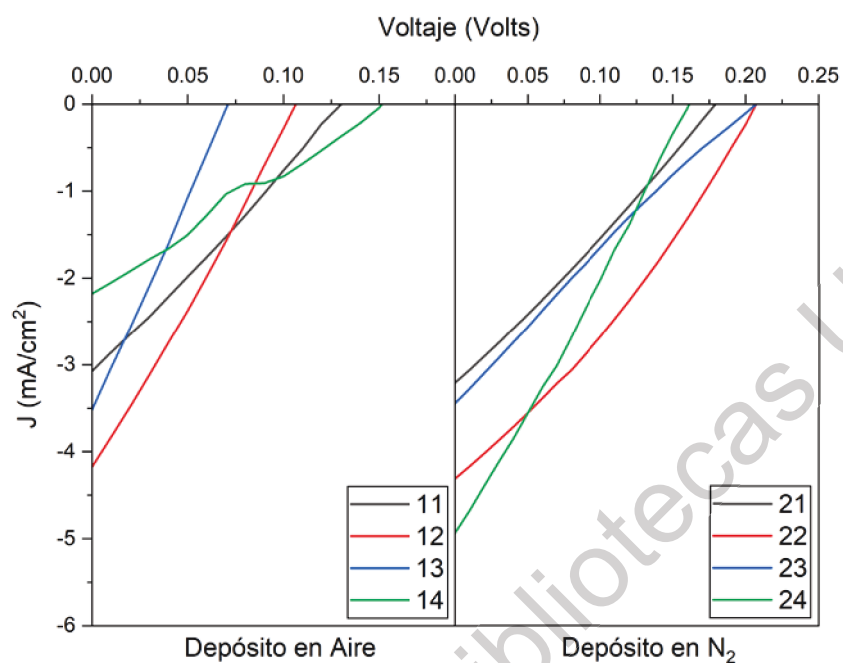


Figura 38. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ag depositadas al variar la atmósfera de depósito.

Tabla 11. Resultados obtenidos de las celdas depositadas al variar la atmósfera de depósito.

Muestra	J_{sc} mA/cm^2	V_{oc} Volts	Factor de llenado	Eficiencia (%)	Promedio eficiencia (%)
11	3.101	0.130	0.260	0.105	0.099
12	4.160	0.106	0.270	0.118	
13	4.010	0.081	0.250	0.082	
14	2.322	0.161	0.240	0.092	
21	3.230	0.178	0.260	0.154	0.213
22	4.310	0.206	0.310	0.274	
23	3.620	0.215	0.230	0.183	
24	5.190	0.170	0.270	0.242	

VI.2.3 MoO₃ como capa transportadora de huecos.

VI.2.3.1 FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al

Otra de las celdas propuestas es la presentada en la Figura 39. En esta se prueba nuevamente el cátodo de LiF/Al y se realizó el comparativo con celdas sin LiF. En la Figura 40 se muestran las curvas J-V obtenidas, mientras que en la Tabla 12 compila los resultados obtenidos y calculados de los parámetros de Voc, Jsc, FF y eficiencia. Las muestras de LiF/Al tienen voltajes de circuito abierto superiores a 0.4 volts (aunque con un mínimo de 0.25) y densidades de corriente que oscilan de 0.26 a 0.58 mA/cm².

A pesar de estos valores, los factores de llenado obtenidos son cercanos a 0.25, pero alcanzando una eficiencia promedio de 0.041%. En tanto, el Voc de las curvas con cátodo de Al (sin LiF) no superan los 0.2 volts. Aunque los factores de llenado resultaron ser mejores que al usar LiF, el promedio general de 0.011% es inferior.

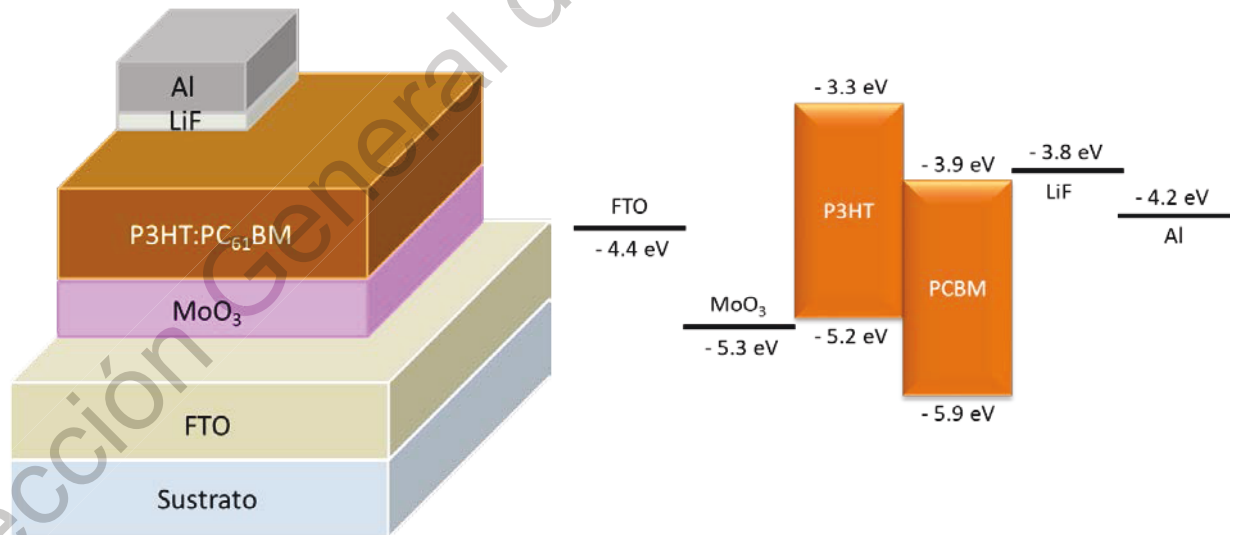


Figura 39. Representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al y el correspondiente diagrama de niveles energéticos.

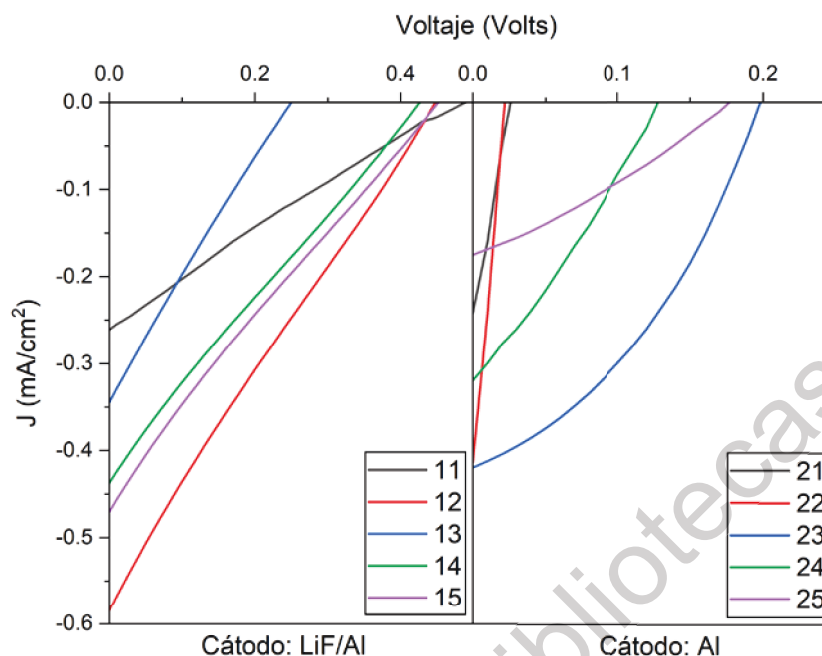


Figura 40. Curvas J-V de las celdas depositadas con cátodo de LiF/Al (izquierda) y Al (derecha).

Además, es evidente que los factores de llenado al usar solo aluminio como cátodo son mayores que al usar un cátodo de fluoruro de litio y aluminio. Se recordará que el espesor depositado de LiF fue de 2 nm, mientras que en la literatura ha utilizado ampliamente valores inferiores de 1 nm (reportándose valores de 0.8 nm). Tomando en cuenta que el espesor del aluminio en ambos casos fue de 100 nm, depositados al mismo tiempo, el espesor de la capa de LiF influyó en los resultados atribuyéndose que el espesor del mismo no fue el adecuado y por tanto no se recomienda el uso de espesores mayores de los recomendados en literatura.

Tabla 12. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con LiF/Al y Al como cátodo.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	0.261	0.489	0.225	0.029	0.041
12	0.586	0.452	0.239	0.063	
13	0.344	0.251	0.236	0.020	
14	0.438	0.428	0.240	0.045	
15	0.470	0.451	0.234	0.049	
21	0.240	0.026	0.252	0.001	0.011
22	0.415	0.023	0.245	0.002	
23	0.421	0.199	0.371	0.031	
24	0.320	0.128	0.282	0.011	
25	0.175	0.177	0.300	0.009	

Para comprobar los resultados de las celdas con LiF, se repitió el experimento y, además, se comparó con celdas con variaciones. Se recordará que la capa de MoO₃ fue depositada con un espesor aproximado de 10 nm mediante PVD, por lo que una de las variaciones fue incrementar el espesor de la capa al depositar 40 nm de dicho compuesto. La segunda variación fue realizar tratamiento térmico (550 °C) a la película base (10 nm), después de ser depositada en el evaporador. En la sección 6.1.2 se mostraron las diferencias al depositar capas y aplicar tratamiento térmico a 550 °C contra las que no recibieron dicho tratamiento, lo que se hizo evidente al mostrar los espectros Raman.

Los resultados se muestran en la Figura 41 y la Tabla 13. El resultado obtenido de las celdas de 10 nm sin tratamiento térmico presentó una eficiencia de conversión de 0.045%, muy cercana al obtenido previamente (0.041%), mostrando cierta consistencia en los Voc y Jsc obtenidos. Con esto se hace factible poder comparar este resultado con los nuevos tratamientos realizados.

Al contrastar con las curvas obtenidas incrementando el espesor de la película de MoO₃ se puede observar que los Voc son relativamente similares, pero la diferencia se hace significativa en las Jsc, pues apenas alcanzan los 0.4 mA/cm². Esto fue fundamental en la estimación de la eficiencia, pues se obtuvo 0.029%, casi 3/5 de la obtenida con el espesor menor.

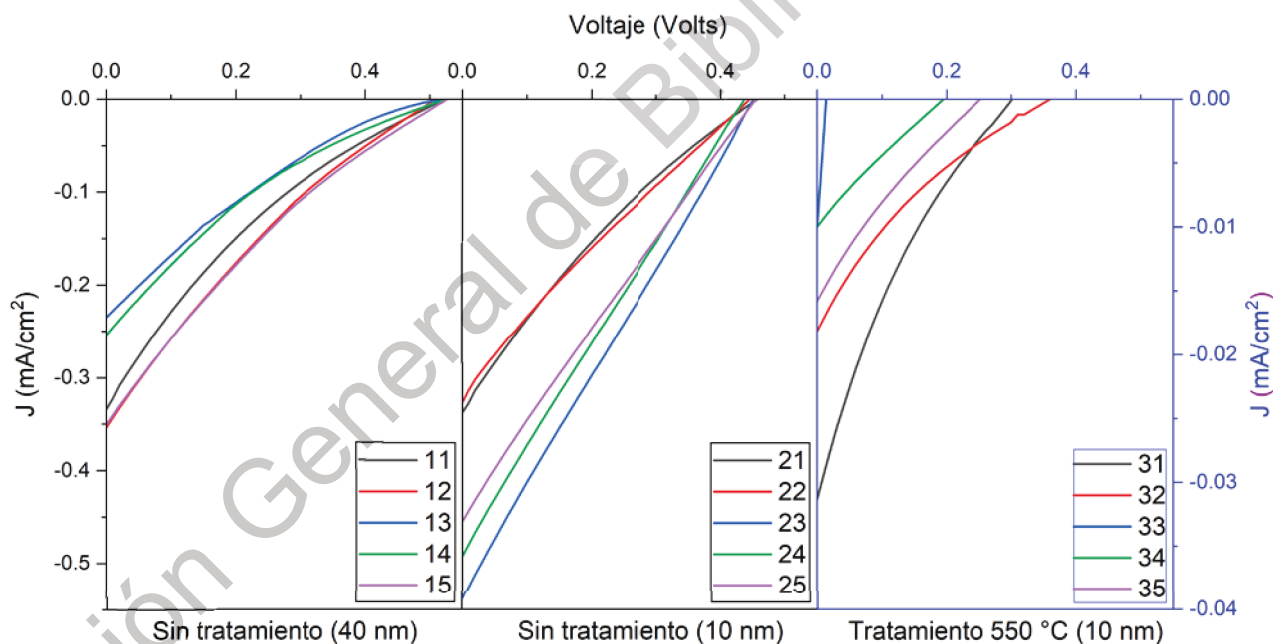


Figura 41. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al depositadas al variar la cantidad de MoO₃ depositada y el tratamiento térmico.

Comparando las celdas con MoO₃ de 10 nm, pero sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, se observó que el Voc y el Jsc fue menor cuando se aplicó tratamiento térmico. Nuevamente la variable que impacta drásticamente la eficiencia

de la celda es la densidad de corriente, pues este parámetro fue inferior a los 0.04 mA/cm². Con lo cual la eficiencia alcanzada fue cerca de 0.001%, 45 veces menor que con una capa de MoO₃ amorfa.

Tabla 13. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con MoO₃ como CTH.

<i>Muestra</i>	<i>J_{sc}</i> <i>mA/cm²</i>	<i>V_{oc}</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	0.332	0.522	0.172	0.030	0.029
12	0.353	0.520	0.193	0.035	
13	0.235	0.515	0.187	0.023	
14	0.254	0.524	0.169	0.022	
15	0.351	0.527	0.194	0.036	
21	0.340	0.455	0.197	0.030	0.045
22	0.326	0.447	0.221	0.032	
23	0.538	0.452	0.250	0.061	
24	0.492	0.437	0.248	0.053	
25	0.457	0.455	0.242	0.050	
31	0.031	0.302	0.172	0.002	0.001
32	0.018	0.363	0.163	0.001	
33	0.010	0.014	0.250	<0.001	
34	0.010	0.200	0.237	<0.001	
35	0.016	0.252	0.199	0.001	

VI.2.3.2 FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/Ag

La estructura de la celda solar y el diagrama de niveles energéticos pueden observarse en la Figura 42. De acuerdo con el diagrama de niveles energéticos, en la interfaz MoO₃ y P3HT existe una restricción del flujo de los portadores de carga positivos (h⁺) hacia el ánodo, pues disminuye la energía de -5.2 eV (nivel HOMO del P3HT) a -5.3 eV (banda de valencia del MoO₃).

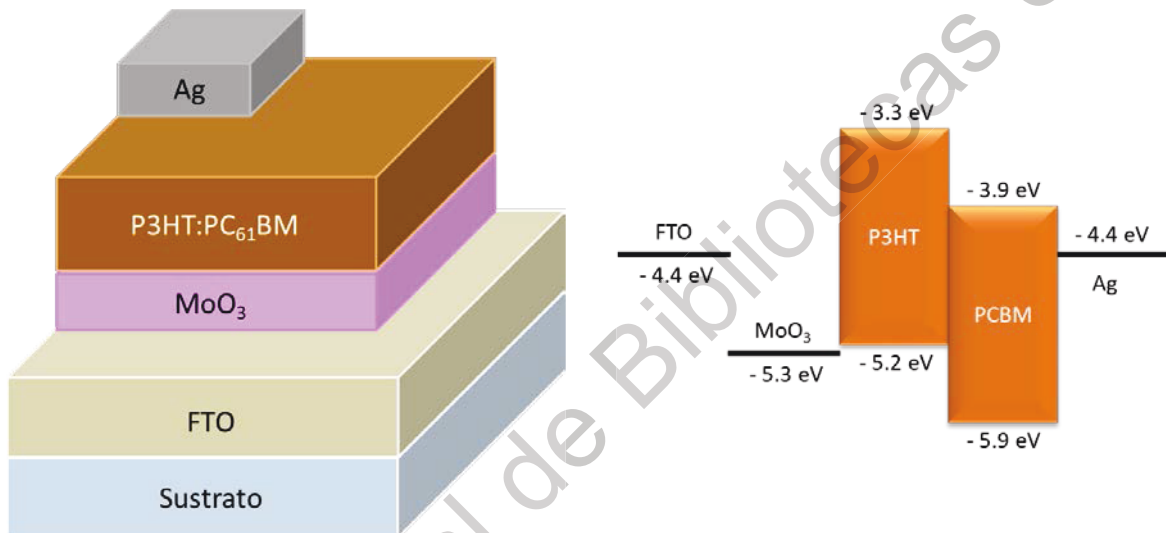


Figura 42. Representación de la celda con configuración FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/Ag y el respectivo diagrama de niveles energéticos.

Al observar las curvas J-V de la Figura 43 es posible notar el efecto que genera la restricción al flujo de los h⁺ ya que las curvas parecen invertirse a voltajes mayores a 0.20 volts en un efecto denominado “*rollover*” ocasionado por recombinación de los portadores de carga en la interfaz entre la capa activa y la capa adyacente (Kato et al., 2016). Esto tiene un impacto directo en el factor de llenado de las celdas fabricadas, pues se tienen curvas invertidas con factores inferiores a 0.25. Sin embargo, la densidad de corriente máxima alcanzada es de 7 mA/cm² y voltajes máximos cercanos a 0.30 volts con lo que la eficiencia obtenida con este tipo de celdas es ~0.5% (Tabla 14).

A pesar de esto, los resultados obtenidos son consistentes entre sí al compararse las diferentes muestras, por lo cual es posible decir que los espesores y características de los materiales son relativamente homogéneos.

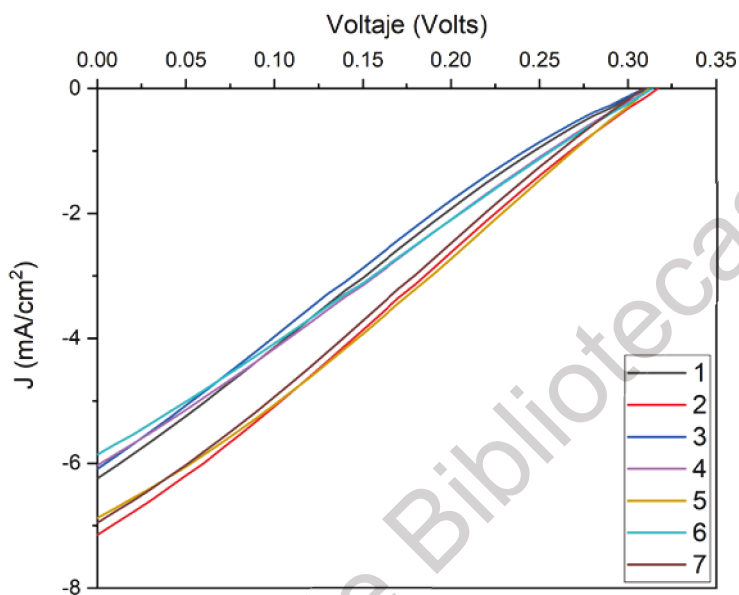


Figura 43. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/Ag depositadas.

Tabla 14. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con MoO₃ como capa transportadora de huecos.

Muestra	Jsc mA/cm ²	Voc Volts	Factor de llenado	Eficiencia (%)	Promedio eficiencia (%)
1	6.202	0.308	0.239	0.457	0.505
2	7.164	0.317	0.255	0.580	
3	6.202	0.308	0.225	0.431	
4	6.200	0.308	0.241	0.461	
5	6.901	0.317	0.268	0.587	
6	5.866	0.308	0.260	0.470	
7	6.949	0.312	0.254	0.551	

Al igual que al utilizar PEDOT:PSS, la función trabajo de la plata como cátodo en la celda solar favoreció en mayor medida en la eficiencia de las mismas.

VI.2.3.3 FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/C-Au

Dada la eficiencia obtenida (0.505%) con el cátodo de Ag se planteó elaborar celdas con un cátodo de C-Au. La estructura de esta heteroestructura se observa en la Figura 44.

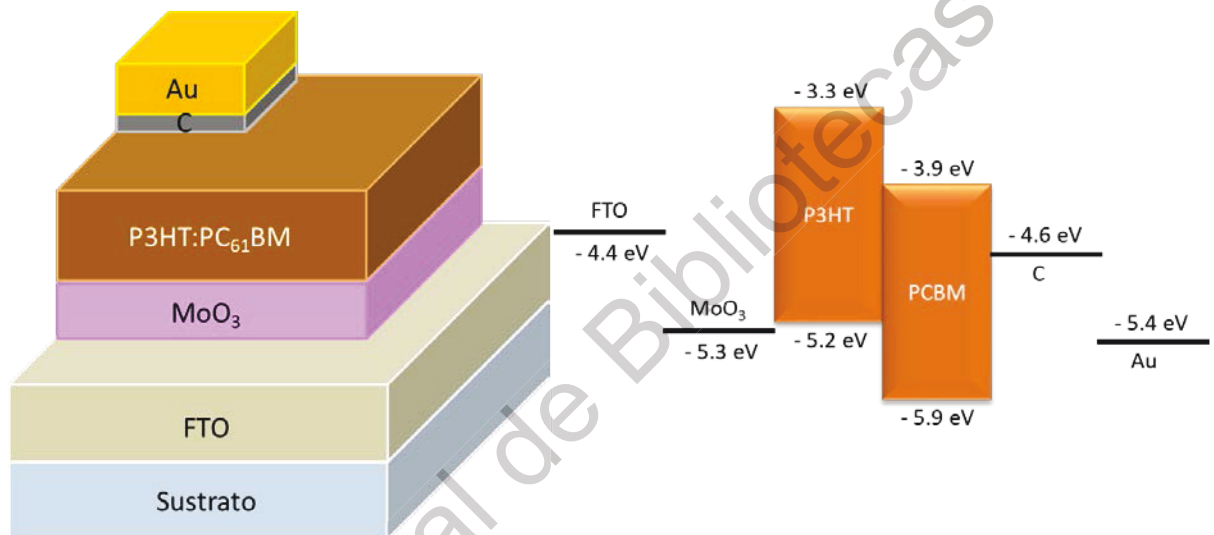


Figura 44. Representación de la celda con configuración FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/C-Au y el respectivo diagrama de niveles energéticos.

Las curvas J-V obtenidas de estas celdas son mostradas en la Figura 45, cuyos resultados se muestran en la Tabla 15. Es posible notar que las funciones trabajo del carbono y el oro (-4.6 eV y -5.4 eV, respectivamente) no son adecuadas para ser utilizadas en conjunto con el P3HT:PC₆₁BM, pues como se mencionó en la sección 2.1.4 no se generó un contacto óhmico, generando deficiencias en la transmisión de los portadores de carga a través de dicho contacto, ocasionando resistencia en serie. Esto se observa en las densidades de corriente y los voltajes obtenidos, pues estos no sobrepasan los 0.17 mA/cm² y 0.013 volts, respectivamente. Con estos valores la eficiencia promedio fue de 0.001%.

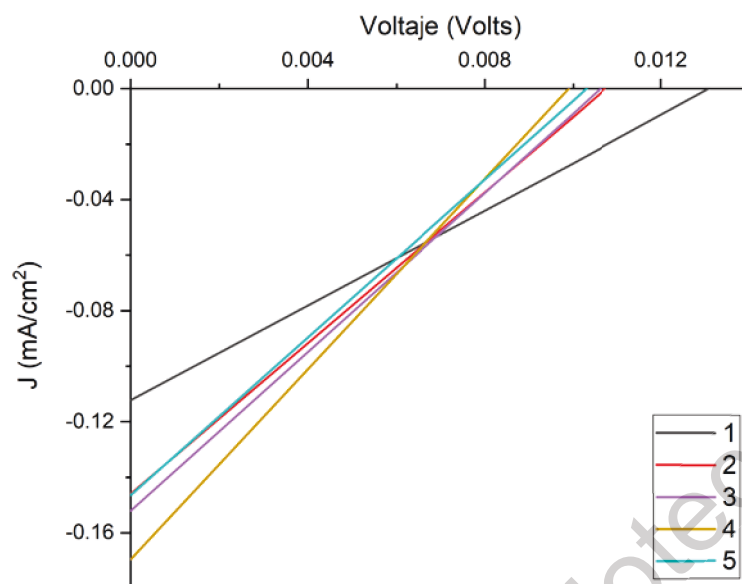


Figura 45. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/C-Au depositadas.

Tabla 15. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con MoO₃ con cátodo C-Au.

<i>Muestra</i>	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (Volts)	<i>Factor de llenado</i>	<i>Eficiencia</i> (%)	<i>Promedio eficiencia</i> (%)
1	0.112	0.013	0.254	<0.001	<0.001
2	0.146	0.011	0.245	<0.001	
3	0.152	0.011	0.250	<0.001	
4	0.170	0.010	0.250	<0.001	
5	0.147	0.010	0.246	<0.001	

VI.2.4 ZnO como capa transportadora de electrones.

VI.2.4.1 FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/Ag

La estructura de la celda solar y su diagrama energético pueden observarse en la Figura 46. Al igual que sucede con el TiO₂ como capa transportadora de electrones, al utilizar el ZnO se tiene una celda con estructura invertida, cuyo diagrama de bandas de los niveles energéticos es equiparable. Además, recordando que en anteriores experimentos el uso de plata como electrodo mostró los mejores resultados, se planteó utilizar este material como ánodo en la estructura.

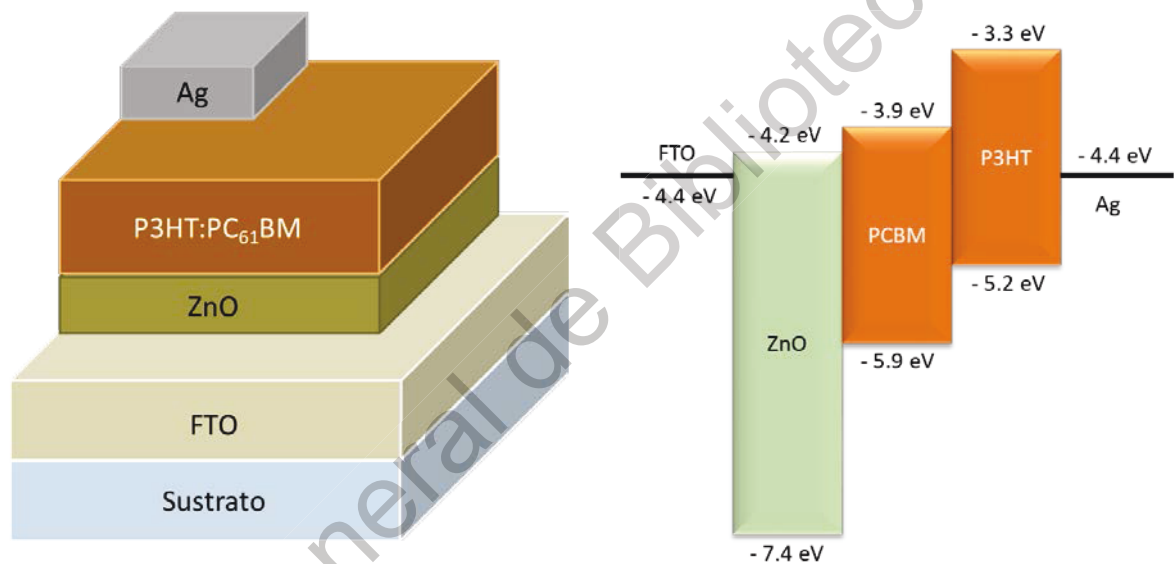


Figura 46. Representación pictográfica de la celda solar con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/Ag y el respectivo diagrama de niveles energéticos.

En la Figura 47 y la Tabla 16 se muestran las curvas J-V y los cálculos de eficiencia, respectivamente. En este experimento se compararon las celdas al variar el tratamiento térmico (350 °C y 550 °C) y las revoluciones por minuto de depósito de la capa transportadora de electrones (para obtener espesores de 40 nm y 70 nm aproximadamente). Las celdas depositadas con 70 nm y con tratamiento térmico a 550 °C muestran valores de Voc oscilantes de 0.102 volts a 0.237 volts y Jcs de 8.226 mA/cm² a 9.59 mA/cm². La eficiencia promedio alcanzada por estas celdas fue de 0.378%. Mientras tanto, la celdas depositadas con 70 nm de espesor y con

tratamiento térmico a 350 °C mostraron Voc oscilantes de 0.183 volts a 0.264 volts con Jcs de 6.78 mA/cm² a 8.178 mA/cm². La eficiencia promedio de estas fue de 0.596%. Finalmente las celdas depositadas con espesor de 40 nm y con tratamiento a 350 °C mostraron Voc oscilantes de 0.237 volts a 0.328 volts y Jcs de 5.891 mA/cm² a 7.430 mA/cm². La eficiencia promedio de estas fue de 0.662%.

Comparando estos resultados resulta evidente que la temperatura de tratamiento térmico tiene un impacto significativo, lo anterior se puede observar en las curvas que tienen un tratamiento a 350 °C donde la eficiencia es mayor que al realizar un tratamiento térmico a 550 °C. Algo similar ocurre con el espesor de las capas transportadoras, pues en este experimento se encontró que las capas de menor espesor (40 nm) obtuvieron mejor promedio de eficiencia que aquellas con mayor espesor (70 nm).

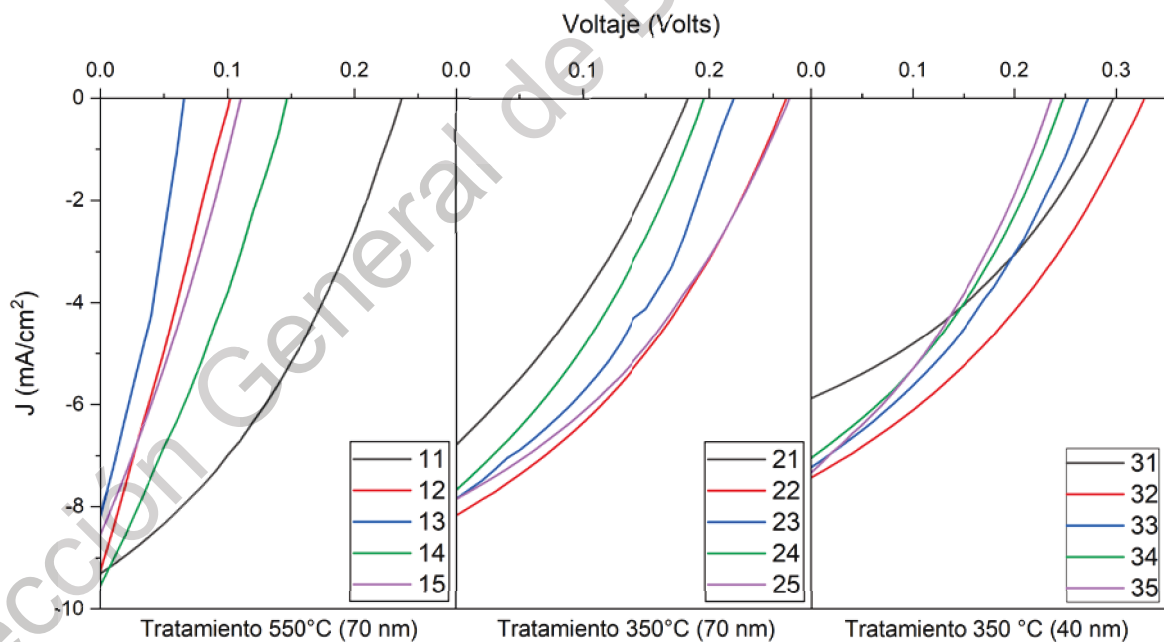


Figura 47. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/Ag depositadas al variar las RPM y el tratamiento térmico.

Tabla 16. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con ZnO.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	9.306	0.237	0.357	0.788	
12	9.236	0.102	0.263	0.247	
13	8.226	0.066	0.318	0.172	0.378
14	9.590	0.147	0.290	0.408	
15	8.560	0.110	0.294	0.276	
21	6.780	0.183	0.313	0.388	
22	8.178	0.260	0.354	0.752	
23	7.864	0.220	0.359	0.622	0.596
24	7.670	0.196	0.328	0.493	
25	7.860	0.264	0.350	0.727	
31	5.891	0.298	0.354	0.621	
32	7.430	0.328	0.343	0.835	
33	7.238	0.273	0.342	0.677	0.662
34	7.046	0.248	0.343	0.599	
35	7.334	0.237	0.333	0.579	

Se recomienda entonces en celdas con esta heteroestructura utilizar 40 nm y realizar tratamiento térmico a la capa transportadora a 350 °C. Los promedio obtenidos (0.596% y 0.662%) al utilizar la capa transportadora de electrones en una celda invertida son ligeramente superiores que al usar la capa transportadora de huecos de MoO₃ (0.505%) en una celda no invertida.

VI.2.5 TiO₂ como capa transportadora de electrones.

VI.2.5.1 FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/Ag

Al utilizar el TiO₂ como CTE la estructura de la celda solar se invierte (igual que al usar ZnO), cuya estructura y diagrama de niveles energéticos puede observarse en la figura 48.

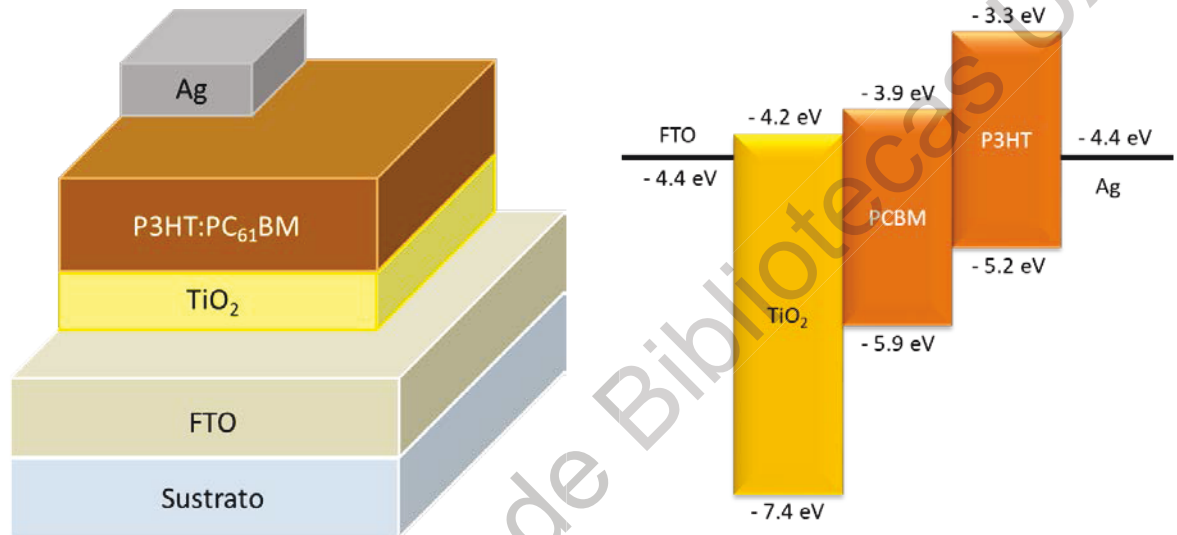


Figura 48. Representación de la celda solar con configuración FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/Ag y el diagrama de niveles energéticos correspondiente.

Las curvas J-V y las eficiencias obtenidas son mostradas en la Figura 49 y la Tabla 17. Los factores de llenado son, en su mayoría, superiores a 0.25. Además, las densidades máximas obtenidas oscilan alrededor de 5 mA/cm², mientras que los voltajes de circuito abierto rondan los 0.15 volts, obteniendo un promedio de eficiencia de ~0.2%.

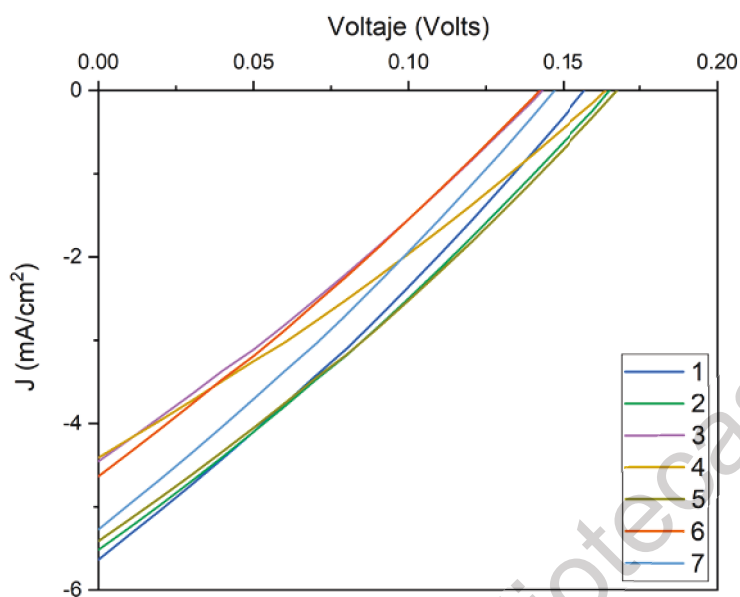


Figura 49. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/Ag depositadas.

Tabla 17. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO₂ como capa transportadora de electrones.

Muestra	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} Volts	Factor de llenado	Eficiencia (%)	Promedio eficiencia (%)
1	5.651	0.157	0.242	0.215	0.212
2	5.625	0.156	0.279	0.245	
3	4.423	0.142	0.279	0.175	
4	4.448	0.166	0.271	0.201	
5	5.506	0.166	0.279	0.256	
6	4.640	0.144	0.266	0.178	
7	5.288	0.147	0.274	0.213	

La eficiencia promedio es inferior a la obtenida con la capa transportadora de electrones de ZnO y la capa transportadora de huecos de MoO₃ por lo que se procedió a realizar un experimento similar que con el ZnO para buscar alguna condición que mejore la eficiencia con esta capa. Entonces se planteó un experimento similar al variar las revoluciones por minuto de depósito de esta capa (depositando espesores cercanos a 40 nm y 70 nm) y el tratamiento térmico post-depósito de la capa de TiO₂ (350 °C y 550 °C). En la Figura 50 y la Tabla 18 se muestran los resultados obtenidos de las celdas depositadas bajo estas condiciones.

Las celdas depositadas con 40 nm y con tratamiento a 550 °C mostraron los mejores resultados con voltajes de circuito abierto alrededor de 0.5 volts y densidades de corriente de corto circuito cerca de 5.5 mA/cm². Aunque el factor de llenado es aproximadamente 0.25, el promedio general de estas celdas es de 0.916%, superior al promedio obtenido con el ZnO. Cabe destacar que se observa un efecto de “roll-over” que recuerda las celdas depositadas con MoO₃.

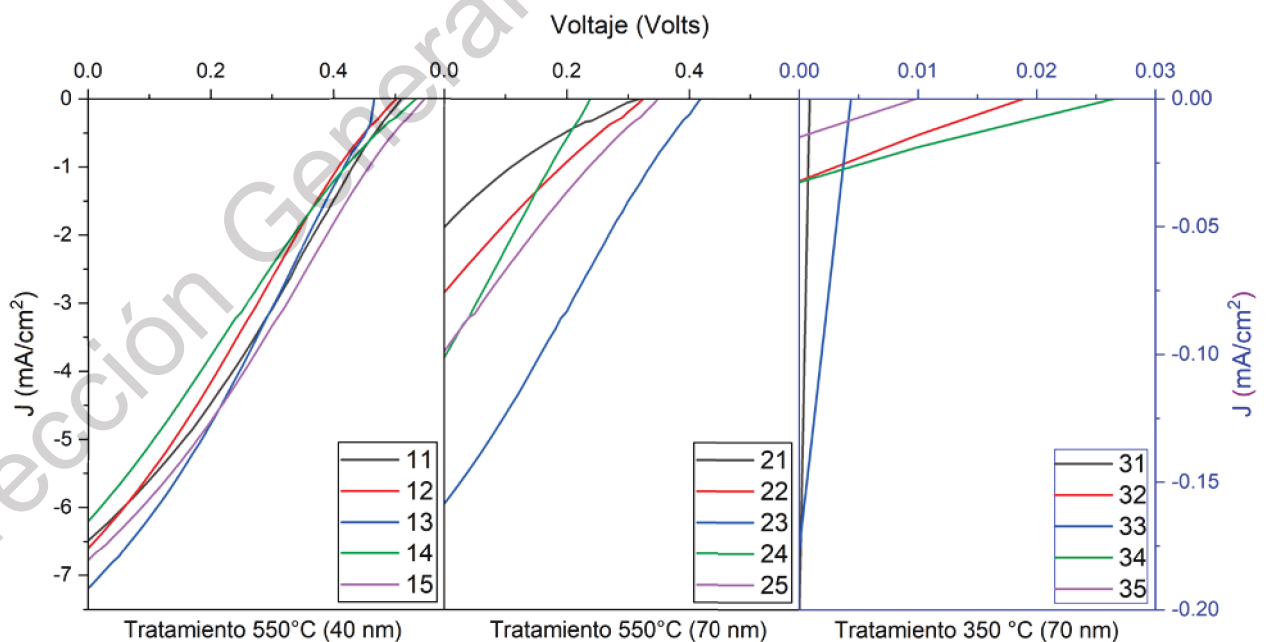


Figura 50. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/Ag depositadas al variar las RPM y el tratamiento térmico.

Tabla 18. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO₂ al variar las RPM y la temperatura de tratamiento térmico.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	6.491	0.510	0.285	0.944	0.916
12	6.587	0.502	0.258	0.854	
13	7.190	0.467	0.292	0.980	
14	6.203	0.536	0.235	0.780	
15	6.780	0.550	0.274	1.022	
21	1.896	0.314	0.187	0.111	0.291
22	2.860	0.325	0.221	0.205	
23	5.962	0.417	0.249	0.620	
24	3.797	0.239	0.250	0.227	
25	3.730	0.347	0.226	0.293	
31	0.189	0.001	0.255	<0.001	<0.001
32	0.033	0.019	0.237	<0.001	
33	0.175	0.004	0.243	<0.001	
34	0.033	0.026	0.241	<0.001	
35	0.015	0.010	0.256	<0.001	

Las celdas depositadas con 70 nm y con temperatura de tratamiento térmico de 550 °C disminuyó el promedio de las celdas, pues se obtuvo un promedio ~0.3%. Se observan en estas curvas que tanto el Voc como la Jsc, máximos y mínimos en ambos casos, es inferior a los valores encontrados en las celdas depositadas con 40 nm y con el mismo tratamiento térmico. Es fácil atribuir esta diferencia al

incremento del espesor de la capa transportadora. Entonces, al igual que con el ZnO, es recomendable utilizar espesores relativamente bajos de capa transportadora de electrones.

Finalmente, las celdas depositadas a 70 nm y con tratamiento térmico a 350 °C, muestran los peores valores de Voc y Jcs, pues no alcanzan a llegar a los 0.03 volts y los 0.20 mA/cm², respectivamente. Con estos valores la eficiencia promedio fue menor de 0.001%. Tomando en cuenta esto, la baja temperatura de tratamiento térmico tiene un impacto significativo en la disminución de la eficiencia en los dispositivos fabricados.

VI.2.6 Uso de ZnO como CTE y de MoO₃ como CTH.

VI.2.6.1 FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag

La heteroestructura propuesta y el respectivo diagrama de niveles energéticos se puede observar en la Figura 51.

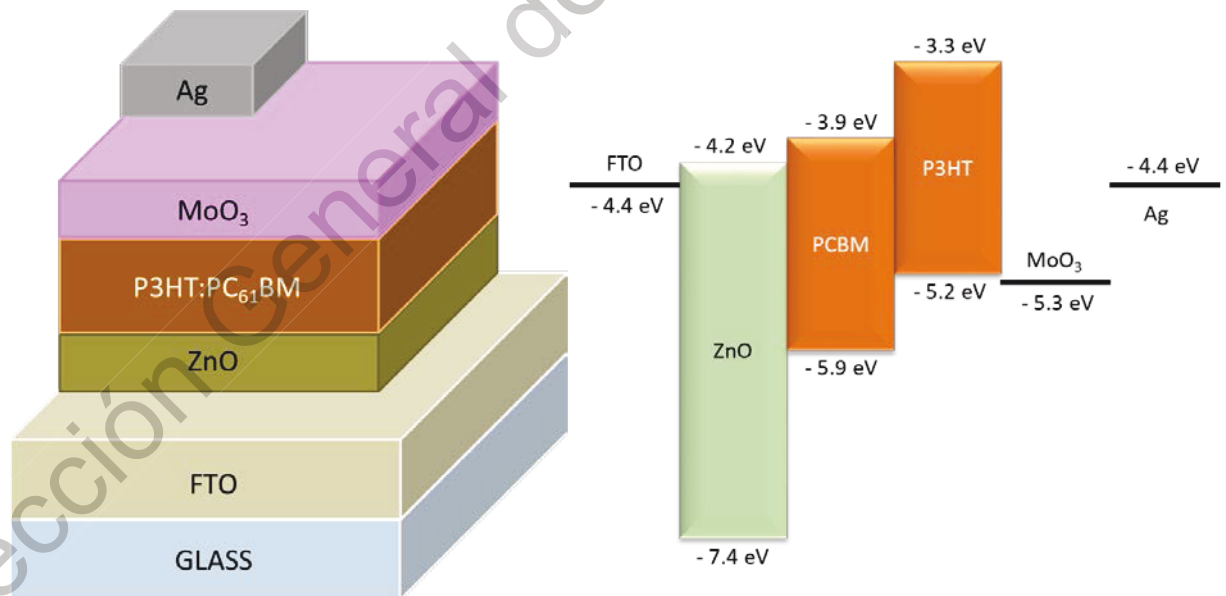


Figura 51. Representación de la celda solar con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag y el diagrama de niveles energéticos correspondiente.

Utilizando los valores encontrados, con los cuales se obtuvieron los mejores promedios de celdas solares, se optó por desarrollar una celda con CTH y CTE. Además, se trató de comprobar los resultados obtenidos al variar el espesor de la CTE en la celda, nuevamente utilizando 40 nm y 70 nm. En ambos dispositivos, cuyas curvas J-V son mostradas en la Figura 52, los Voc se encuentran alrededor de 0.35 volts, mientras que las Jsc están cerca de 9 mA/cm². Sucedió algo similar con los factores de llenado, obteniendo promedios de eficiencia relativamente similares: 1.194% para las celdas con CTE de 70 nm y 1.163 para las celdas con CTE de 40 nm. Siendo la diferencia de aproximadamente 0.031% no existe evidencia contundente, que al usar ambas capas (CTH y CTE), se pueda afirmar que es mejor usar 40 nm o 70 nm de la CTE, como sucedió al usar únicamente la CTE en la heteroestructura, donde la capa de menor espesor se considera preferible.

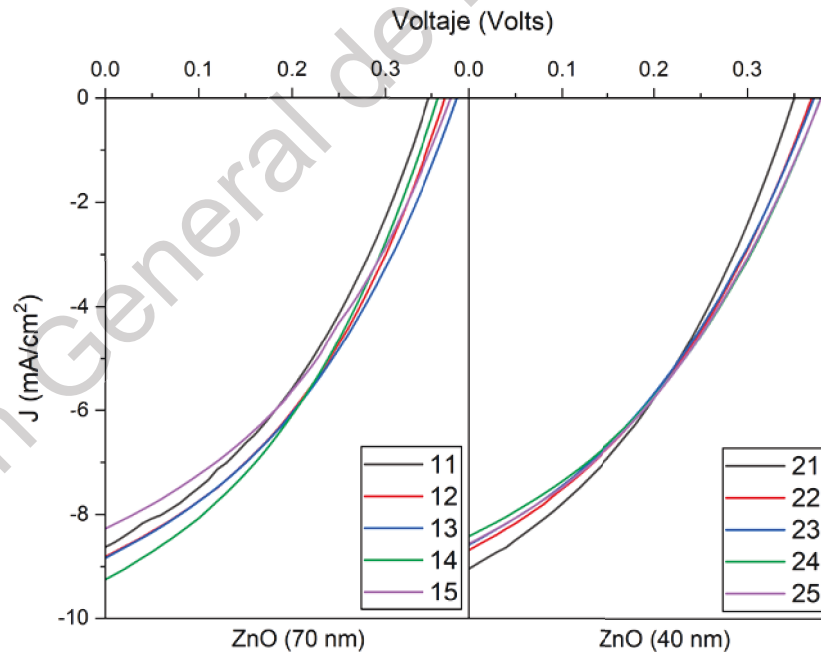


Figura 52. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/ MoO₃/Ag depositadas al variar el espesor de la capa CTE.

Tabla 19. Resultados obtenidos al utilizar las capas de ZnO y MoO₃ y variar el espesor de la CTE.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	8.658	0.346	0.376	1.126	1.194
12	8.825	0.365	0.381	1.227	
13	8.851	0.378	0.368	1.233	
14	9.280	0.357	0.373	1.238	
15	8.296	0.371	0.371	1.144	
21	9.040	0.351	0.365	1.157	1.163
22	8.680	0.368	0.366	1.168	
23	8.585	0.372	0.362	1.158	
24	8.440	0.378	0.367	1.172	
25	8.585	0.379	0.357	1.162	

Con los resultados obtenidos se realizó un experimento, variando el espesor de la capa activa (150 nm y 180 nm) y probando un nuevo espesor en la capa de ZnO (55 nm y 70 nm). Se recordará que al disminuir el espesor de la CTE en la estructura FTO/ZnO/P3HT:PC61BM/Ag la eficiencia disminuyó, mientras que en los resultados anteriormente mostrados no se proporcionó evidencia de esto. Lo mismo sucedió en la celda base (FTO/P3HT:PC61BM/Ag) al variar el espesor de la capa activa, puesto que a menores espesores se obtuvieron resultados desfavorables.

En la Figura 53 se muestran las curvas J-V de las celdas depositadas con estas condiciones, mientras que en la Tabla 20 se visualizan los valores calculados de eficiencias para este juego de curvas. Cuando se utilizó una CTE con espesor de 70 nm y una capa activa de 150 nm los Voc oscilan de 0.402 volts a 0.427 volts,

mientras que las Jcs van de 9.391 mA/cm² a 9.602 mA/cm². Se puede ver una mejora significativa respecto a las celdas depositadas donde se utilizó una CTE de 70 nm, pero con capa activa de 250 nm (que es el espesor de la capa base más comúnmente usada en literatura). Comparando los promedios de eficiencia, se logró subir esta de 1.194% a 1.414% con solo duplicar la velocidad de giro.

Las celdas depositadas con capa activa a 180 nm (manteniendo la CTE en 70 nm) mostraron Voc oscilantes de 0.403 volts a 0.443 volts con Jcs de 9.285 mA/cm² a 9.549 mA/cm², alcanzando FF de 0.354 a 0.396. Con esto se obtuvo un promedio general de 1.482%

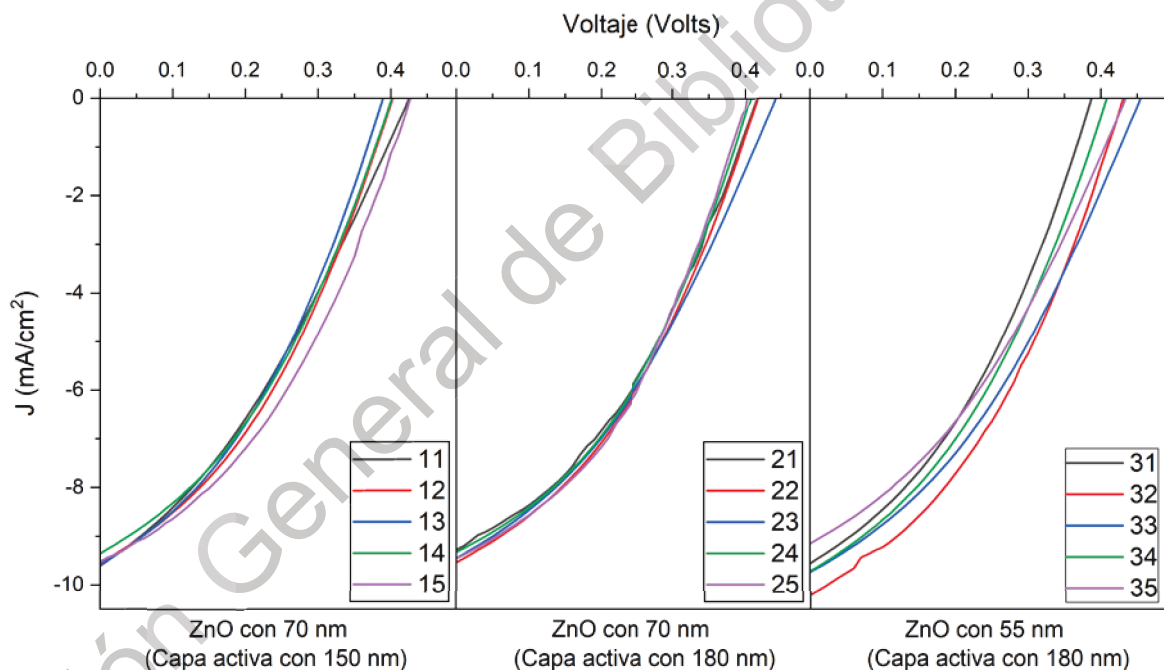


Figura 53. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag depositadas al variar las RPM de la capa de ZnO y la capa activa.

Finalmente, con una capa activa depositada a 180 nm se varió el espesor de la CTE (55 nm). Con esta heteroestructura se alcanzaron voltajes de circuito abierto de 0.455 volts y densidades de corriente de 10.184 mA/cm², sin embargo los mínimos encontrados fueron de 0.387 volts y 9.180 mA/cm², respectivamente.

El promedio de estas fue de 1.489%, bastante cercano a las celdas con el mismo espesor de capa activa, pero con CTE de 70 nm.

Tabla 20. Resultados obtenidos al variar el espesor de la capa activa y la CTE.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	9.602	0.425	0.332	1.354	1.414
12	9.577	0.403	0.371	1.432	
13	9.602	0.389	0.365	1.363	
14	9.391	0.402	0.366	1.383	
15	9.524	0.427	0.378	1.536	
21	9.285	0.419	0.374	1.456	1.482
22	9.549	0.420	0.373	1.496	
23	9.472	0.443	0.354	1.484	
24	9.366	0.409	0.380	1.458	
25	9.496	0.403	0.396	1.518	
31	9.577	0.387	0.367	1.361	1.489
32	10.184	0.430	0.378	1.655	
33	9.761	0.455	0.354	1.570	
34	9.761	0.410	0.365	1.463	
35	9.180	0.435	0.349	1.394	

Es posible determinar entonces que en este tipo de heteroestructura la variable de mayor impacto en la eficiencia obtenida fue el espesor de la capa activa, alcanzando un resultado favorable al ser depositada a 180 nm. Mientras tanto, en el espesor de la CTE de ZnO no se encontró diferencia suficiente para atribuir una mejora significativa entre las revoluciones utilizadas.

VI.2.7 Uso de TiO_2 como CTE y de MoO_3 como CTH.

VI.2.7.1 FTO/ TiO_2 /P3HT:PC₆₁BM/ MoO_3 /Ag

La estructura de la celda solar utilizando el MoO_3 y el TiO_2 como capas transportadoras de huecos y electrones, respectivamente, puede observarse en la Figura 54.

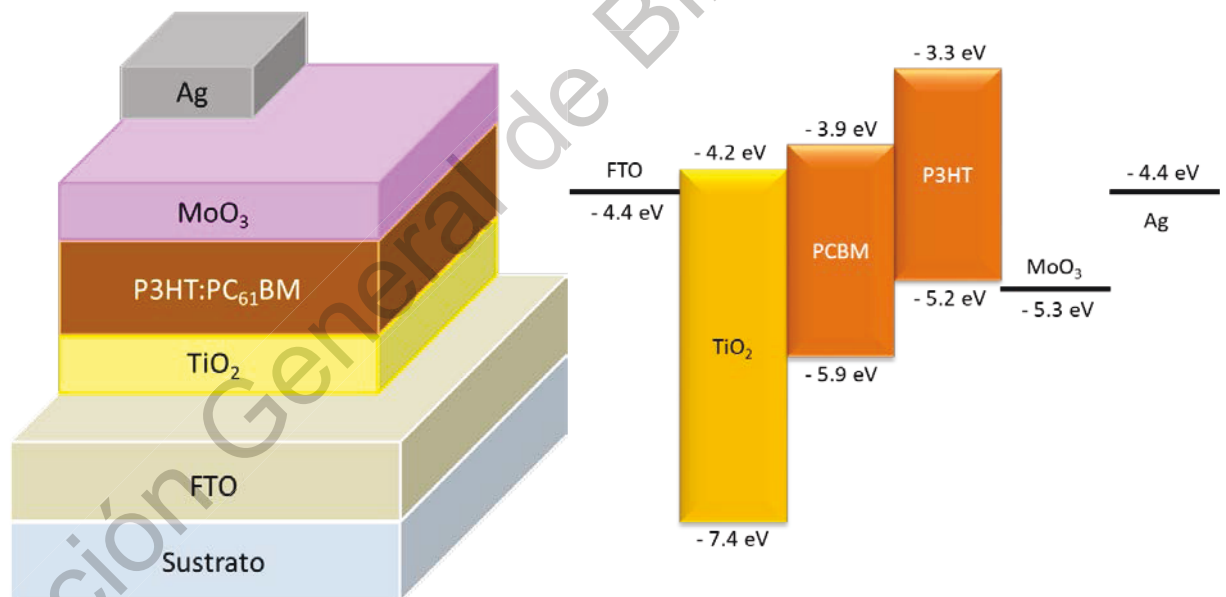


Figura 54. Representación de la celda solar con configuración FTO/ TiO_2 /P3HT:PC₆₁BM/ MoO_3 /Ag y el respectivo diagrama de niveles energéticos.

Con los resultados mostrados en la Figura 55 y la Tabla 21 se observa que el uso de las capas transportadoras de huecos y electrones en una misma celda es

superior que al utilizarlas individualmente. La densidad de corriente para las muestras oscila entre 6 y 7 mA/cm², mientras que los voltajes de circuito abierto llegan hasta 0.30 volts, cuyos valores son similares a los obtenidos con las celdas con configuración FTO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/Ag. Sin embargo, al utilizar ambas capas transportadoras el factor de llenado incrementó obteniendo valores cercanos a 0.35, al igual que el Voc y la Jsc, alcanzado 0.25 volts y 6.5 mA/cm², respectivamente, con lo cual la eficiencia solar promedio calculada subió a ~0.6%. Una de las principales razones de esto es que para ambos casos los portadores de carga, positivos y negativos, tienen canales preferenciales de flujo dirigiendo dichos portadores hacia el ánodo y cátodo (según sea el caso) y evitando su difusión hacia el lado contrario y disminuyendo la recombinación (Aghmiyoni et al., 2015).

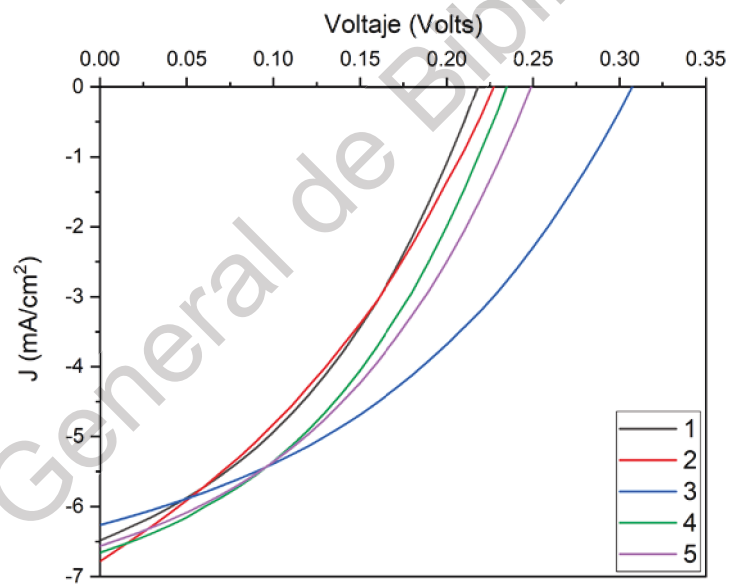


Figura 55. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag depositadas.

La discusión presentada previamente se asemeja al mostrado con las celdas con configuración FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag respecto al uso de las capas transportadoras de huecos y electrones de manera conjunta, mejorando las propiedades eléctricas, incluso al compararlas con el uso individual de las mismas.

Tabla 21. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO₂ como capa transportadora de electrones y MoO₃ como capa transportadora de huecos.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
1	6.491	0.217	0.371	0.523	
2	6.805	0.227	0.338	0.523	
3	6.299	0.307	0.385	0.744	0.606
4	6.649	0.234	0.390	0.607	
5	6.566	0.249	0.388	0.634	

Con el experimento previo, y la experiencia obtenida con las celdas con ZnO, se varió la el espesor de la capa transportadora de electrones usando las mismas revoluciones utilizadas en el experimento con ZnO: 40 nm y 70 nm. Los resultados del experimento pueden observarse en la Figura 56 y la Tabla 22.

Las celdas con capa transportadora depositada con espesor de 70 nm tienen un voltaje oscilante de 0.566 volts a 0.600 volts, mientras que las densidades de corriente van de un mínimo de 8.890 mA/cm² a 9.330 mA/cm². En tanto, las celdas con capa transportadora con espesor de 40 nm muestran un voltaje mínimo de 0.431 volts y un máximo de 0.488 volts, con densidades de corriente de 7.286 mA/cm² y 8.803 mA/cm² correspondientes a los valores mínimo y máximo, respectivamente.

Aparentemente los Voc y las Jcs son relativamente similares, sin embargo, la diferencia entre las celdas con capa transportadora de electrones de espesores de 70 nm y 40 nm son los factores de llenado obtenidos. En las CTE de 40 nm estos factores de llenado se encuentran debajo de 0.25, siendo el valor más bajo el de la celda 22 con un FF de 0.229, mientras que el más alto se encuentra en 0.245.

Por otro lado, las celdas con capa transportadora cuyo espesor es de 70 nm tienen un factor de llenado que supera los 0.30, puesto que el FF menor se encuentra en 0.311, para la celda 11, y teniendo factor máximo de 0.360, presentado por la celda 14.

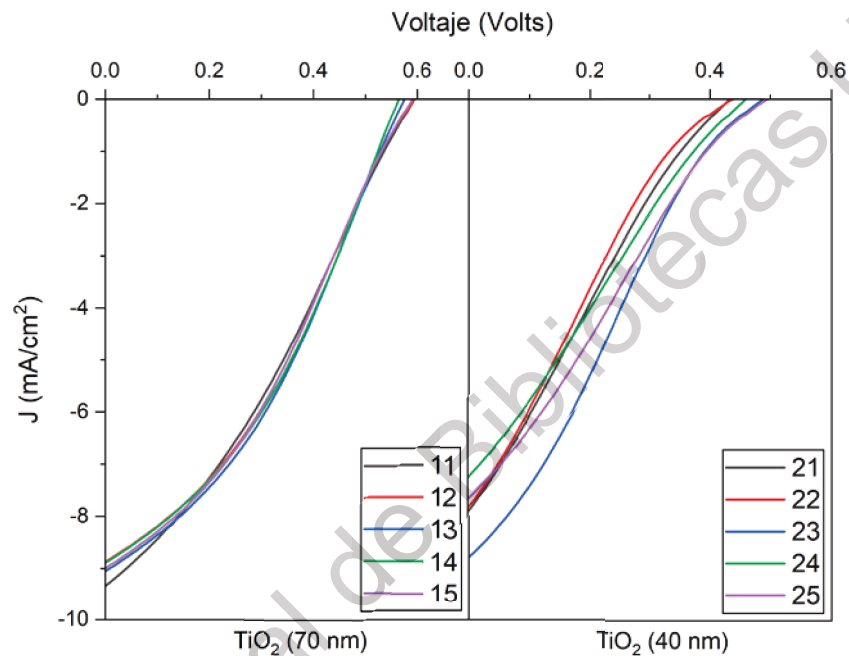


Figura 56. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag depositadas al variar las RPM de la capa de TiO₂.

Es claro que los mejores resultados se obtuvieron con una CTE depositada con 70 nm, quedando demostrado al observar detenidamente los factores de llenado pues superan el 0.30 (valor que no es alcanzado por su contraparte con espesor de 40 nm) y cuya eficiencia promedio logra alcanzar el 1.784%. Cabe destacar que este resultado supera cualquier eficiencia antes alcanzada en el presente trabajo, superando el 1.489% de las celdas con CTE de ZnO con las mejores condiciones usadas.

Tabla 22. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO₂ como capa transportadora de electrones y MoO₃ como capa transportadora de huecos variando el espesor de la CTE.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc</i> <i>mA/cm²</i>	<i>Voc</i> <i>Volts</i>	<i>Factor de</i> <i>llenado</i>	<i>Eficiencia</i> <i>(%)</i>	<i>Promedio</i> <i>eficiencia (%)</i>
11	9.330	0.590	0.311	1.713	1.784
12	8.890	0.596	0.333	1.764	
13	9.060	0.576	0.354	1.846	
14	8.900	0.566	0.360	1.815	
15	9.000	0.600	0.330	1.781	
21	7.900	0.431	0.231	0.786	0.867
22	7.912	0.431	0.229	0.780	
23	8.803	0.488	0.241	1.037	
24	7.286	0.458	0.241	0.805	
25	7.671	0.493	0.245	0.926	

Con esto último en mente, se repitió el experimento de variación del espesor de la capa activa (150 y 180 nm), así como de la CTE (55 nm y 70 nm) realizado a las celdas con ZnO. Los resultados obtenidos de este experimento se muestran en la Figura 57 y la Tabla 23.

Comparando los resultados de la Figura 56 y la Tabla 22, así como los de la Figura 57 y la Tabla 23, se observa que las celdas con capa activa con espesor de 150 y 180 nm mejoran, respecto a las depositadas con 250 nm (todas con capa CTE depositada a 70 nm). Definitivamente, al disminuir el espesor de la capa activa la distancia recorrida por los portadores de carga es menor, permitiendo un fácil transporte y disminuyendo la recombinación de estos.

Sin embargo, los Voc y Jcs son superiores en las celdas con capa de 180 nm, respecto a las de capa de 150 nm, pues lograr mantenerse con un voltaje de circuito abierto superior a 0.6 volts y con densidades de corriente alrededor de los 11 mA/cm². Además de esto, los factores de llenado para el juego de curvas con capa activa de 180 nm, y CTE de 70 nm, se encuentran sobre 0.45, incrementándose considerablemente la eficiencia promedio hasta 3.060%, contra el 2.455% de la capa de 150 nm y el 1.784% de la capa activa de 250 nm.

Finalmente, al utilizar nuevamente una capa activa con espesor de 180 nm, pero ahora con CTE de menor espesor, los valores de Voc oscilan entre 0.600 volts y 0.607 volts, mientras que las densidades van de 10.420 mA/cm² a 10.995 mA/cm². Los factores de llenado se encuentran por debajo de 0.45, obteniéndose finalmente un promedio de 2.747%. Aunque dicha eficiencia es mejor que al utilizar una CTE de 70 nm, sirve para comprobar que las eficiencias en capas activas depositadas con 180 nm son mayores que cuando esta se deposita con espesor de 150 nm.

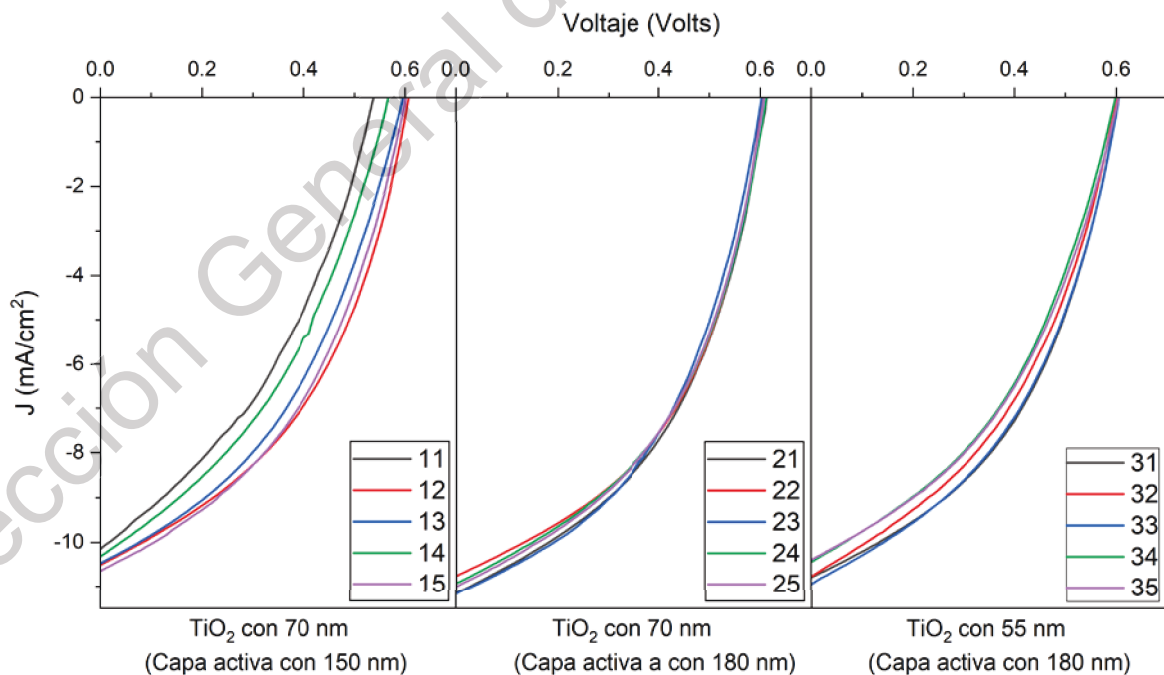


Figura 57. Curvas J-V de las celdas con configuración FTO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag depositadas al variar las RPM de la capa de TiO₂ y la capa activa.

Tabla 23. Resultados obtenidos de las celdas depositadas con TiO₂ como CTE, variando el espesor de la capa activa y la CTE.

<i>Muestra</i>	<i>Jsc mA/cm²</i>	<i>Voc Volts</i>	<i>Factor de llenado</i>	<i>Eficiencia (%)</i>	<i>Promedio eficiencia (%)</i>
11	10.187	0.540	0.378	2.078	2.455
12	10.533	0.608	0.411	2.631	
13	10.475	0.597	0.410	2.561	
14	10.330	0.567	0.388	2.271	
15	10.679	0.602	0.425	2.736	
21	11.168	0.613	0.455	3.118	3.060
22	10.790	0.608	0.466	3.057	
23	11.226	0.604	0.450	3.054	
24	10.967	0.613	0.451	3.034	
25	11.025	0.609	0.452	3.035	
31	10.850	0.605	0.446	2.926	2.747
32	10.794	0.602	0.420	2.729	
33	10.995	0.607	0.432	2.885	
34	10.506	0.600	0.409	2.582	
35	10.420	0.605	0.415	2.615	

VII. CONCLUSIONES

Los compuestos utilizados presentan características similares a las reportadas en la literatura, por lo cual se consideran apropiadas para ser utilizadas en celdas solares. Es posible utilizar la metodología empleada para el depósito de películas de MoO_3 , TiO_2 y ZnO y su aplicación en dispositivos solares con las configuraciones mencionadas, exceptuando la metodología de depósito de PEDOT:PSS, pues las eficiencias obtenidas al utilizar esta capa fueron inferiores a las esperadas y reportadas en la literatura.

A pesar de esto, se demostró que la atmósfera de depósito y tratamiento del PEDOT:PSS juega un papel importante en las propiedades ópticas y eléctricas, así como en la eficiencia de conversión energética de los dispositivos finales. Dicho de otra manera, las propiedades óptico-eléctricas de películas de este material se ven disminuidas al realizar tratamiento térmico en atmósfera abierta (en condiciones de aire), pues el compuesto se degrada en presencia del oxígeno, respecto a las películas cuyo tratamiento térmico se realizó en atmósfera inerte (N_2).

En tanto, el $h\text{-MoO}_3$ se utilizó como capa transportadora de huecos en dispositivos solares, la cual si se utiliza por si sola (sin capa transportadora de electrones en la celda) las curvas J-V asociadas a los dispositivos construidos muestran recombinación de los portadores de carga, mientras que en conjunto con una capa transportadora de electrones ayuda a disminuir la recombinación de los portadores de carga. Ciertamente la utilización de las capas transportadoras de huecos y electrones favorece la difusión de los portadores de carga y disminuyen la posibilidad de recombinación de estos al ser utilizadas al mismo tiempo en los dispositivos solares.

Para los casos del TiO_2 y el ZnO se realizó tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual se observaron las mejores propiedades de estos compuestos puesto que se encontraban en la fase con las mejores propiedades eléctricas (Anatasa y Wurzita, respectivamente). En ambos casos, el mejor conjunto de

condiciones encontradas en la experimentación fue utilizar una capa activa de bajo espesor, de 180 nm, con espesores de la capa transportadora de huecos de 40 nm si no se utiliza una capa transportadora de huecos (MoO_3 en la presente investigación). Sin embargo, cuando se utiliza de manera conjunta una CTH y una CTE se debe recordar que la diferencia de espesores de la CTE de ZnO no tiene un gran impacto en la eficiencia de las celdas, contrario con el espesor en las CTE de TiO_2 en cuyo caso el espesor con los mejores resultados encontrados fue de 70 nm.

La mejor celda encontrada tuvo una eficiencia de 3.118% cuya configuración es FTO/ TiO_2 /P3HT:PC₆₁BM/ MoO_3 /Ag en donde los espesores de las capas transportadoras fueron 70 nm y 10 nm para el TiO_2 y el MoO_3 , respectivamente, mientras que la capa activa, en proporción [1:1] (25 mg/mL en diclorobenceno), fue de 180 nm.

Finalmente, se concluye que el usar capas transportadoras de huecos y electrones logra mejorar la eficiencia de las celdas, respecto a aquellas que no usan este tipo de capas.

VIII. REFERENCIAS

Aghmiyoni, K. O., V. Ahmadi, and F. A. Roghabadi. 2015. Performance Improvement of P3HT : CdSe Hybrid Solar Cell by Modifying Hole Injection Layer. *Procedia Mater. Sci.* 11:639–643. doi:10.1016/j.mspro.2015.11.003. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.003>

Alves, A. C. T., D. J. C. Gomes, J. R. Silva, and G. B. Silva. 2013. Applied Surface Science Fluorine-doped tin oxide surfaces modified by self-assembled alkanethiols for thin-film devices. *Appl. Surf. Sci.* 279:67–70. doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.025.

Anefnaf, I., N. Benhaddou, and S. Aazou. 2016. Optical , Structural and Photoconductivity Properties of Organic Photovoltaic Thin Films Based on Polymer / Fullerene. 0–3.

Aouaj, M. A., R. Diaz, A. Belayachi, F. Rueda, and M. Abd-Lefdil. 2009. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. *Mater. Res. Bull.* 44:1458–1461. doi:<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.02.019>.

Bechara, R., J. Petersen, V. Gernigon, P. Lévêque, T. Heiser, V. Toniazzo, D. Ruch, and M. Michel. 2012. PEDOT:PSS-free organic solar cells using tetrasulfonic copper phthalocyanine as buffer layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 98:482–485. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.005>. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024811006192>

Bedoya Calle, A. H. 2015. Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN.

Bory, B. F., and P. R. F. Rocha. 2014. Lithium fluoride injection layers can form quasi-Ohmic contacts for both holes and electrons. 123302:10–13.

Boryło, P., K. Matus, K. Lukaszewicz, and M. Szindler. 2017. INFLUENCE OF THE PVD PROCESS PARAMETERS ON ZnO : Al THIN FILMS. *Appl. Eng. Lett.* 2:1–5.

Bouzourâa, M. B., A. E. Naciri, A. Moadhen, H. Rinnert, M. Guendouz, Y. Battie, A. Chaillou, M. A. Zaïbi, and M. Oueslati. 2016. Effects of silicon porosity on physical properties of ZnO films. *Mater. Chem. Phys.* 175:233–240. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.03.026.

Bronstein, H. A., and C. K. Luscombe. 2009. Externally Initiated Regioregular P3HT with Controlled Molecular Weight and Narrow Polydispersity. *J. Am. Chem. Soc.* 131:12894–12895. doi:10.1021/ja9054977.

Bumi, K., and T. Andounohu. 2010. PARTICLE SIZE ANALYSIS OF TITANIUM DIOXIDE BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY. *J. Waste Manag. Technol.* 13:63–71.

Chandoul, F., A. Boukhachem, F. Hosni, H. Moussa, M. S. Fayache, M. Amlouk, and R. Schneider. 2018. Change of the properties of nanostructured MoO₃ thin films using gamma-ray irradiation. *Ceram. Int.* doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.040. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.040>

Chang, S., C.-H. Chiang, F. S. Kao, C.-L. Tien, and C.-G. Wu. 2014. Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics.

Chibane, L., M. S. Belkaid, M. Pasquinelli, J. Simon, D. Hocine, and O. Boudia. 2013. Development of Molybdenum Trioxide (MoO₃) by Spin Coating Method for Photovoltaic Application Development of Molybdenum trioxide (MoO₃) by spin coating method for photovoltaic application. doi:10.17265/2161-6221/2013.07.002.

Choi, J. K., M. L. Jin, C. J. An, D. W. Kim, and H.-T. Jung. 2014. High-Performance of PEDOT/PSS Free Organic Solar Cells on an Air-Plasma-Treated ITO Substrate. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6:11047–11053. doi:10.1021/am4049964. Available from: <https://doi.org/10.1021/am4049964>

Crawford, M. H. 2017. *Materials Challenges of AlGaN-Based UV*. 1st ed. Elsevier

Inc. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.semsem.2016.11.001>

Dittrich, T. 2018. *Materials Concepts For Solar Cells: Second Edition*.

Edgar Roberto, S. G. 2011. *La industria fotovoltaica en México*. 203:1–5.

Etcheverry, L. P., W. H. Flores, D. L. da Silva, and E. C. Moreira. 2018. Annealing Effects on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Mater. Res.* 21. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392018000214103&nrm=iso

Ferdaus, M. M. 2014. Design and Fabrication of a Simple Cost Effective Spin Coater for Deposition of Thin Film. *Advances in Environmental Biology*. 8:729–733.

Gang Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, and K. Emery. 2005. High-efficiency solution processable self-organization of polymer blends. *Nat. Publ. Gr.* 4:2–6. doi:10.1038/nmat1500.

Gao, C., X. Li, Y. Wang, L. Chen, X. Pan, and Z. Zhang. 2013. Titanium dioxide coated zinc oxide nanostrawberry aggregates for dye-sensitized solar cell and self-powered UV-photodetector. *J. Power Sources*. 239:458–465. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.003.

Gao, J., L. Berkeley, and J. K. Grey. 2014. 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.* doi:10.1063/1.4815819.

Gogolin, R., D. Zielke, W. Lövenich, R. Sauer, and J. Schmidt. 2016. Silicon Heterojunction Solar Cells Combining an a-Si:H (n) Electron-collector with a PEDOT:PSS Hole-collector. *Energy Procedia*. 92:638–643. doi:10.1016/j.egypro.2016.07.030. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.030>

Granda-Gutiérrez, E., O. A Orta, J. C. Díaz-Guillén, M. Jiménez, M. Osorio, and M. Gonzalez Albarrán. 2013. MODELADO Y SIMULACIÓN DE CELDAS Y PANELES SOLARES.

Groenendaal, L., F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds. 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* 12:481–494. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C.

Hanaor, D. A. H., and C. C. Sorrell. 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0.

He, T., and J. Yao. 2003. Photochromism of molybdenum oxide. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4:125–143. doi:https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00025-X.

Holliday, S., R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C. H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, and I. McCulloch. 2016. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. *Nat. Commun.* 7:1–11. doi:10.1038/ncomms11585.

Hsiung Chang, S., F. S. Kao, C.-L. Tien, C.-G. Wu, and C.-H. Chiang. 2014. Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics. *IEEE Photonics J.* doi:10.1109/JPHOT.2014.2331254.

Huang, J., Z. Yin, and Q. Zheng. 2011. Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells.

Hussein, A. 2015. Performance enhancement of P3HT:Fullerene solar cells by varying weight ratios. *Int. J. Chem. Stud.* 8.

Hussin, R., U. Tun, and H. Onn. 2018. Deposition of TiO₂ / ZnO Thin Films using Spin-Coating Method Deposition of TiO₂ / ZnO Thin Films using Spin-Coating

Method of Engineering Technology , Universiti Tun Hussein Onn. Int. J. Curr. Sci. Eng. Technol. doi:10.30967/ijcrset.1.S1.2018.226-232.

Ishwara, T. 2017a. Comparison of TiO₂ nanoporous films in hybrid organic-inorganic solar cells. Energy Procedia. 110:109–114. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.114.

Ishwara, T. 2017b. Comparison of TiO₂ Nanoporous Films in Hybrid Organic-inorganic Solar Cells. Energy Procedia. 110:109–114. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.114. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.114>

Izzi, M., M. Tucci, L. Serenelli, P. Mangiapane, E. Salza, R. Chierchia, and M. Della. 2015. TCO optimization in Si heterojunction solar cells on p-type wafers with n-SiO_x emitter. Energy Procedia. 84:134–140. doi:10.1016/j.egypro.2015.12.306.

Jin, Z., and J. Wang. 2015. A trilayer architecture for polymer photoconductors A trilayer architecture for polymer photoconductors. Appl. Phys. Lett. doi:10.1063/1.4791595.

Kalonga, G., K. Chinyama, O. Munyati, and M. Maaza. 2013. Characterization and Optimization of P3HT and PCBM blends for Photo-absorption. J. Chem. Eng. Mater. Sci. 93–102. doi:10.5897/JCEMS2013.0148.

Kamalasanan, M. N., and S. Chandra. 1996. Sol-gel synthesis of ZnO thin films. Thin Solid Films. 288:112–115.

Kang, K. S., Y. Chen, H. K. Lim, K. Y. Cho, K. J. Han, and J. Kim. 2009. Performance enhancement of polymer Schottky diode by doping pentacene. Thin Solid Films. 517:6096–6099. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.041.

Kato, T., S. Frontier, K. F. Tai, and H. Sugimoto. 2016. Characterization of the Back Contact of CIGS Solar Cell as the Origin of " Rollover " Effect. doi:10.4229/EUPVSEC20162016-3AO.5.3.

Khantoul, A. R., M. Sebais, B. Rahal, B. Boudine, and O. Halimi. 2018. Structural and Optical Properties of ZnO and Co Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel. 133:114–117. doi:10.12693/APhysPolA.133.114.

Khojastehnezhad, A., F. Moeinpour, and M. Vafaei. 2015. Molybdenum Oxide Supported on Silica (MoO₃ / SiO₂): An Efficient and Reusable Catalyst for the Synthesis of 1 , 8-dioxodecahydroacridines Under Solvent-free Conditions. 59:29–35.

Lattante, S. 2014. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells.

Lattante, S., and F. Ennio. 2014. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. 132–164. doi:10.3390/electronics3010132.

Le, A., J. Fournier, E. Bruhat, and T. Desrues. 2017. 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. 124:829–833. doi:10.1016/j.egypro.2017.09.354.

Lee, Y. J., C. Yeon, J. W. Lim, and S. J. Yun. 2018. Flexible p-type PEDOT:PSS / a-Si:H hybrid thin film solar cells with boron- doped interlayer. 163:398–404. doi:10.1016/j.solener.2018.02.026.

Lin, Z., C. Jiang, C. Zhu, and J. Zhang. 2013. Development of Inverted Organic Solar Cells with TiO₂ Interface Layer by Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition. Appl. Mater. interfaces. 2–7.

Liu, H., X. Li, L. Zhang, Q. Hong, J. Tang, A. Zhang, and C.-Q. Ma. 2017. 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. 47:220–227.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.05.025>. Available from:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119917302227>

Lombardo, V., L. D. Urso, G. Mannino, S. Scalese, A. La Magna, A. Terrasi, and R. A. Puglisi. 2018. Transparent conductive polymers obtained by in-solution doping of PEDOT:PSS. *Polymer (Guildf)*. 155:199–207. doi:10.1016/j.polymer.2018.09.045. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.09.045>

Luo, L., W. Luan, B. Yuan, C. Zhang, and L. Jin. 2015. High Efficient and Stable Solid Solar Cell : Based on FeS 2 nanocrystals and P3HT : PCBM. *Energy Procedia*. 75:2181–2186. doi:10.1016/j.egypro.2015.07.368.

Luo, Z., B. Yang, and Y. Bai. 2018. Efficient Polymer Solar Cells with Alcohol-Soluble Zirconium (IV) Isopropoxide Cathode Buffer Layer. doi:0.3390/en11020328.

Mai, L., F. Yang, Y. Zhao, X. Xu, L. Xu, B. Hu, Y. Luo, and H. Liu. 2011. Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties. 14:346–353. doi:10.1016/S1369-7021(11)70165-1.

Massonnet, N., A. Carella, D. Geyer Arnaud, J. Faure-Vincent, and J.-P. Simonato. 2014. Metallic Behaviour in Acid Doped Highly Conductive Polymers.

Mengistie, D. A., M. Ibrahim, P.-C. Wang, and C. W. Chu. 2014. Highly conductive PEDOT:PSS treated with formic acid for ITO-free polymer solar cells.

Min, J., S. Kyu, S. Moon, J. Jo, and W. Suk. 2014. MoO 3 / Ag / MoO 3 top anode structure for semitransparent inverted organic solar cells. *Curr. Applied Phys*. 14:1144–1148. doi:10.1016/j.cap.2014.06.004.

Mohammed, K., Y. Burak, and K. Aseel. 2018. Rutile TiO₂ films as electron transport layer in inverted organic solar cell. 29:7152–7160.

Özgür, Ü., Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, V. A. S. Doğan, S.-J. Cho, and H. Morkoç. 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices.

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

Park, C. 2006. Magnetic tunnel Fueled by the ever-increasing demand for larger hard disk drive storage. 9:36–45. doi:10.1016/S1369-7021(06)71693-5.

Pathak, D., T. Wagner, T. Adhikari, and J. M. Nunzi. 2015. AgInSe 2 . PCBM . P3HT inorganic organic blends for hybrid bulk heterojunction photovoltaics. Synth. Met. 200:102–108. doi:10.1016/j.synthmet.2015.01.001. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.01.001>

Ponce-Mosso, M., M. Pérez-González, P. Garcia, H. Crotte-Ledesma, M. Luna, and S. Tomás. 2018. Enhanced photocatalytic activity of amorphous MoO 3 thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering.

Proctor, C. M., M. Kuik, and T. Nguyen. 2013. Progress in Polymer Science Charge carrier recombination in organic solar cells. Prog. Polym. Sci. 38:1941–1960. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.08.008.

Ramírez Quiroz, C. O., and R. López Sandoval. 2011. Caracterización óptica y eléctrica de películas de PEDOT:PSS tratadas con dopantes secundarios. Instituto potosino de investigación científica y tecnológica.

Reyes-reyes, M., and R. López-sandoval. 2018. Optimizing the oxidation level of PEDOT anode in air-PEDOT battery. Org. Electron. 52:364–370. doi:10.1016/j.orgel.2017.11.016. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.11.016>

Ruiz Berbena, S. 2008. Síntesis y caracterización de la conversión hacia arriba en nanocristales de ZnO:Er³⁺. CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA A. C.

Saad, E. A. I. 2005. Dielectric properties of molybdenum oxide thin films. J. Optoelectron. Adv. Mater. 7:2743–2752.

Sakkopoulos, S., and E. Vitoratos. 2014. Differentiation of the Aging Process of

PEDOT : PSS Films under Inert Helium and Ambient Atmosphere for Two Different Rates of Thermal Treatment. *Open J. Org. Polym. Mater.* 2014:1–5. doi:<http://dx.doi.org/10.4236/ojopm.2014.41001>.

Samat, M. H., A. M. M. Ali, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, and M. Z. A. Yahya. 2016. Results in Physics Hubbard U calculations on optical properties of 3 d transition metal oxide. *Results Phys.* 6:891–896. doi:10.1016/j.rinp.2016.11.006.

Santos, M. V. 2014. Síntesis , propiedades físicas y dopado de micro y nanoestructuras de Bi₂O₃ y MoO₃. Universidad Complutense de Madrid.

Schubert, D. W., and T. Dunkel. 2003. Spin coating from a molecular point of view : its concentration regimes , influence of molar mass and distribution. 314–321. doi:10.1007/s10019-003-0270-2.

Sharma, S., C. Periasamy, and P. Chakrabarti. 2015. Thickness Dependent Study of RF Sputtered ZnO Thin Films for Optoelectronic Device Applications Thickness Dependent Study of RF Sputtered ZnO Thin Films for Optoelectronic Device Applications. doi:10.1007/s13391-015-4445-y.

Shobha, N., N. Nanda, A. S. Giresha, P. Manjappa, K. K. Dharmappa, and B. M. Nagabhushana. 2019. Synthesis and characterization of Zinc oxide nanoparticles utilizing seed source of *Ricinus communis* and study of its antioxidant, antifungal and anticancer activity. *Mater. Sci. Eng. C.* #page range#. doi:10.1016/j.msec.2018.12.023. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.023>

Stoyanova, A., and R. Iordanova. 2009. Synthesis and structural characterization of MoO₃ phases obtained from molybdic acid by addition of HNO₃ and.

Tahernia, A., and D. Raoufi. 2016. The annealing temperature dependence of anatase TiO₂ thin films prepared by the electron-beam evaporation method. *Semicond. Sci. Technol.* 31:125012. doi:10.1088/0268-1242/31/12/125012.

Tiwari, R., M. P. Sharma, and P. K. Bajpai. 2015. Raman Analysis of Ni Doped ZnO (Ni : ZnO) Thin Films By Sol - Gel Spin Coating System For Device Applications. *Int. J. Electr. Electron. Res.* 3:27–31.

Trung, M., G. Wantz, H. Bejbouji, M. Urien, O. J. Dautel, L. Vignau, and L. Hirsch. 2011. Solar Energy Materials & Solar Cells Polymeric solar cells based on P3HT : PCBM : Role of the casting solvent. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95:3408–3418. doi:10.1016/j.solmat.2011.07.039. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.07.039>

Ullah, I., S. Shah, S. Wali, K. Hayat, S. Ali khattak, and A. Khan. 2017. Enhanced efficiency of organic solar cells by using ZnO as an electron transport layer.

Urbano, M., Y. Ochoa Muñoz, Y. Ortegón Fernández, P. Mosquera, J. Paez, and R. Jesús Camargo Amado. 2011. Nanoparticles of TiO₂, anatase phase, synthesized by chemical methods. *Ing. y Desarro.* 29:186–201.

Vanlaeke, P., G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyens, C. Deibel, and J. Manca. 2006. Polythiophene based bulk heterojunction solar cells: Morphology and its implications. *Thin Solid Films.* 512:358–361. doi:10.1016/j.tsf.2005.12.031.

Vasilopoulou, M., I. Kostis, A. M. Douvas, D. G. Georgiadou, A. Soultati, G. Papadimitropoulos, N. A. Stathopoulos, S. S. Savaidis, P. Argitis, and D. Davazoglou. 2013. Vapor-deposited hydrogenated and oxygen-deficient molybdenum oxide thin films for application in organic optoelectronics. *Surf. Coat. Technol.* 230:202–207. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.05.033. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.033>

Wahyuningsih, S., G. Fadillah, R. Hidayat, and A. H. Ramelan. 2016. Thin Film ZnO Coated on FTO/TiO₂ as an Anti Reflection Coating for Enhancing Visible Light Harvesting in Dye Sensitized Solar Cells System. *Procedia Chem.* 19:632–637. doi:10.1016/j.proche.2016.03.063. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876619616001091>

Weickert, J., H. Sun, C. Palumbiny, H. C. Hesse, and L. Schmidt-mende. 2010. Solar Energy Materials & Solar Cells Spray-deposited PEDOT : PSS for inverted organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94:2371–2374. doi:10.1016/j.solmat.2010.08.018. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.08.018>

Wirunmongkol, T., N. O-charoen, and S. Pavasupree. 2013. Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit. *34:801–807.* doi:10.1016/j.egypro.2013.06.816.

Wojcieszak, D., J. Domaradzki, D. Kaczmarek, and B. Michalec. 2008. Characterization of thin films based on TiO₂ by XRD, AFM and XPS measurements. 2008 Int. Students Young Sci. Work. - Photonics Microsystems, STYSW 2008. doi:10.1109/STYSW.2008.5164154.

Wu, Q., M. Bhattacharya, L. M. J. Moore, and S. E. Morgan. 2014. Air Processed P3HT : PCBM Photovoltaic Cells : Morphology Correlation to Annealing , Degradation , and Recovery. 1–10. doi:10.1002/polb.23605.

Yang, Q., D. Yang, S. Zhao, Y. Huang, and Z. Xu. 2013. Applied Surface Science The improved performance of solution-processed SQ:PC71BM photovoltaic devices via MoO₃ as the anode modification layer. *Appl. Surf. Sci.* 284:849–854. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.020.

Yoosuf Ameen, M., S. Pradhan, M. Remyth Suresh, and V. S. Reddy. 2015. MoO₃ anode buffer layer for efficient and stable small molecular organic solar cells. *Opt. Mater. (Amst).* 39:134–139. doi:10.1016/j.optmat.2014.11.012. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.012>

Zemallach, E., O. Kada, Z. El Jouad, B. Kheireddine, and B. Kouskoussa. 2014. Effect of MoO₃ in the cathode buffer layer on the behaviour of layered organic solar cells Effect of MoO₃ in the cathode buffer layer on the behaviour of layered organic solar cells.

Zhang, Q., L. Ma, S. Minghui, J. Huang, M. Ding, X. Deng, X. Wei, and X. J. Xu. 2014. Anodic Oxidation Synthesis of One-Dimensional TiO₂ Nanostructures for Photocatalytic and Field Emission Properties. *J. Nanomater.* 2014:1–14. doi:10.1155/2014/831752.

Zhao, Z., and T. L. Alford. 2018. The effect of hole transfer layers and anodes on indium-free TiO₂/Ag/TiO₂ electrode and ITO electrode based P3HT:PCBM organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 176:324–330. doi:10.1016/j.solmat.2017.10.017.

Zhou, Y., and C. Fuentes-Hernandez. 2012. A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics. *Science* (80-.). doi:10.1126/science.1218829.

Zielke, D., C. Niehaves, W. Lövenich, A. Elschner, M. Hörteis, and J. Schmidt. 2015. Organic-silicon solar cells exceeding 20 % efficiency. *Energy Procedia.* 77:331–339. doi:10.1016/j.egypro.2015.07.047.