



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Maestría en Ciencias de la Energía

Título del tema de tesis registrado

“Desarrollo de una celda solar híbrida base
FTO/TiO₂/PC₇₁BM:PTB7:OG/MoO₃/Ag”

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta

Jorge Granados Medina

Dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Dr. José Santos Cruz

Presidente

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Secretario

Dra. Sandra Andrea Mayen Hernández

Vocal

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Suplente

Dr. Rafael Manuel Rios Vera

Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Diciembre, 2019

México

Índice General	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	xii
Resumen	xiv
Abstract	xv
1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1. Generaciones de celdas fotovoltaicas y principio de funcionamiento	5
2.2. Conducción eléctrica en polímeros y celdas solares orgánicas	16
2.3. Celdas solares orgánicas e ingeniería interfacial	21
2.4. Aplicación de materiales base grafeno en OSC's	25
3. Objetivos	28
3.1. General	28
3.2. Particulares	28
4. Metodología	29
4.1 Síntesis del óxido de grafeno	29
4.2. Funcionalización del OG con polímero	31
4.3. Adición del P-OG a películas de PTB7 y a la capa activa de la celda	33
4.4. Depósito de la celda solar de estructura FTO/TiO ₂ /PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag, y adición de OG a la capa activa	37
4.4.1. Cátodo	38
4.4.2. Capa transportadora de electrones	39
4.4.3. Capa activa de la celda	41
4.4.4. Capa transportadora de huecos	42
4.4.5. Ánodo metálico y tratamiento térmico a la celda	43
5. Resultados y discusión	45
5.1. Caracterización del óxido de grafeno	45
5.1.1. Espectroscopia UV-Vis	46
5.1.2. Espectroscopia Raman	48
5.1.3. Difracción de rayos X	50

Dirección General de Bibliotecas UAQ

5.1.4. Termogravimetría analítica y diferencial	51
5.1.5. Microscopía electrónica de transmisión	53
5.1.6. Discusión de la caracterización del OG	57
5.2. Caracterización del óxido de grafeno funcionalizado con polímero	58
5.2.1. Caracterización de P3HT-OG	59
5.2.2 Caracterización de PTB7-OG	64
5.2.3 Discusión de la caracterización del P-OG	69
5.3. Adición de P-OG a películas de PTB7 y PTB7:PC ₇₁ BM	70
5.3.1. Caracterización de películas de P3HT-OG:PTB7	71
5.3.2. Caracterización de películas de P3HT-OG:PTB7:PC ₇₁ BM	74
5.3.3 Comparación de los efectos de P3HT-OG y PTB7-OG, y los solventes diclorobenceno y clorobenceno, en películas de PTB7:PC ₇₁ BM	78
5.3.4. Discusión de la caracterización de adición de P-OG a películas de PTB7 y PTB7:PC ₇₁ BM.	83
5.4. Caracterización de la celda FTO/TiO ₂ /PC ₇₁ BM:PTB7:OG/MoO ₃ /Ag.	86
5.4.1 Celdas con diclorobenceno en su solución precursora	87
5.4.2 Celdas con clorobenceno en su solución precursora	89
5.4.3. Discusión de los resultados de las celdas estudiadas y análisis estadístico	90
6. Conclusiones	103
7. Referencias	107

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de Figuras

Figura 1. a) Panorama y prospectiva mundial de producción de petróleo crudo [1]. b) Panorama y proyección de la demanda energética por región [2].	1
Figura 2. Comparativa gráfica de distintas fuentes de energía [3].	2
Figura 3. a) Diagrama de una PVC en capas. b) Diagrama de bandas de una unión P-N.	5
Figura 4. Evolución de la eficiencia de las celdas solares experimentales. NREL, 2019	7
Figura 5. Paneles solares de silicio comerciales de 1ra generación: silicio monocristalino (izquierda); silicio policristalino (derecha) [9].	8
Figura 6. Películas de materiales de celdas de 2da generación: a) Silicio amorfo b) Teluro de cadmio c) Diseleniuro de cobre-indio galio [15]	10
Figura 7. Esquema de una celda fotovoltaica. Los electrones son empujados por los fotones de la banda de valencia a la capa de conducción[4].	11
Figura 8. Ejemplo de curva I-V. Adaptado de [32].	13
Figura 9. Diagrama de los cinco principales pasos de generación y transferencia de carga en la capa activa: (1) Absorción de fotones y generación del excitón (2) Difusión del excitón hacia la interfase D-A (3) Disociación del excitón en la interfase D-A (4) transferencia de los portadores de carga (5) inserción de los portadores de carga en los electrodos. Adaptado de [16].	15
Figura 10. a) Esquema de los monómeros del poliacetileno [17]. b) Diagrama de orbitales moleculares de los enlaces π y σ en un enlace C=C [19]. c) Diagrama de energía de los niveles HOMO y LUMO[4].	17
Figura 11. a) Bandas de valencia y conducción en semiconductores orgánicos [19]. b) Esquema de transición electrónica en un sistema orgánico de conducción.	18
Figura 12. Esquema de un proceso Roll-to-roll para la impresión de módulos fotovoltaicos orgánicos [24].	19

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Figura 13. Esquema de a) monómero de PTB7 b) PCBM, molécula derivada de fullereno c) monómero de PEDOT y PSS, respectivamente. Adaptado de [16].	22
Figura 14. Esquemas de: a) Diagrama de banda de energía de una unión básica donador-aceptor. b) Diagrama de de banda de energía del funcionamiento de una ETL. c) Diagrama de banda de energía del funcionamiento de una HTL. Adaptado de [29].	24
Figura 15. Estructuras propuestas para el óxido de grafeno: a) Foster y Lerf. b) Estructura de Lerf-Klinovskij. c) Fórmula de Ruess. Adaptado de [48].	26
Figura 16. Diagrama de flujo de la síntesis por el método de Hummers mejorado.	30
Figura 17. Diagrama de flujo del proceso de funcionalización del OG con polímero.	33
Figura 18. Procedimiento de lavado y ataque químico de sustratos de vidrio.	35
Figura 19. Diagrama general del proceso de depósito por spin coater.	36
Figura 20. Diagrama de fabricación y depósitos consecutivos de películas para la celda a desarrollar.	38
Figura 21. Diagrama de la preparación de los sustratos catódicos.	39
Figura 22. Diagrama general del depósito de TiO ₂ .	40
Figura 23. Diagrama general de depósito de películas en el equipo de evaporación al vacío.	43
Figura 24. Espectro Uv-Vis del óxido de grafeno sintetizado.	47
Figura 25. Espectro Raman del óxido de grafeno sintetizado.	48
Figura 26. Difractograma de Rayos X del óxido de grafeno sintetizado.	51
Figura 27. a) TGA y DTG del OG sintetizado y el grafito usado como reactivo. b) Pérdidas de masa porcentual a distintas temperaturas del OG.	52
Figura 28. Imágenes por microscopía electrónica de transmisión a)-f) monocapas de OG.	54
Figura 29. a) -e), Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del material sintetizado. f) Patrón SAED del material.	55

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Figura 30. Procesamiento computacional del patrón SAED.	56
Figura 31. Espectro Raman del polímero P3HT en polvo	59
Figura 32. Espectro Raman de la película depositada de P3HT-OG.	60
Figura 33. Imágenes por TEM de la solución OG-P3HT a)-f). Los cúmulos más oscuros son apilamientos de P3HT sobre la monocapa de OG.	62
Figura 34. a)- e) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del P3HT-OG. f) Patrón SAED del material.	63
Figura 35. Procesamiento de la imagen mediante el software Gatan Micrograph.	63
Figura 36. Espectro Raman del polímero PTB7 en película.	65
Figura 37. Espectro Raman de película de PTB7-OG.	66
Figura 38. a)-f) Imágenes TEM de PTB7-OG. Se observa una mayor distribución de cúmulos sobre las nanoláminas.	68
Figura 39. Espectros de absorción UV-Vis de las películas de PTB7 con distintos grados de adición de OG.	71
Figura 40. Bandas relacionadas con el ordenamiento del polímero en la película.	72
Figura 41. Estimación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc para las películas realizadas.	74
Figura 42. Espectros de absorción Uv-Vis de las películas de PTB7:PC ₇₁ BM con distintos grados de adición de OG.	75
Figura 43. Bandas relacionadas con el ordenamiento de materiales en la película.	76
Figura 44. Estimación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc para las películas de PTB7:PC ₇₁ BM realizadas.	78
Figura 45. Espectros de absorción UV-Vis de las películas de PTB7:PC ₇₁ BM disueltos en clorobenceno (CB) y diclorobenceno (DCB), con distintos grados de adición de OG.	79
Figura 46. Absorbancia normalizada de las películas con distintos solventes y con OG añadido.	80

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Figura 47. Espectros Raman de películas de PTB7, PTB7:PC71BM y PC71BM:PTB7:OG, preparadas con soluciones precursoras con clorobenceno como solvente.	82
Figura 48. Estimación del ancho de banda prohibido mediante el modelo de Tauc para las películas con CB como solvente.	84
Figura 49. a) Estructura y espesores de las capas del dispositivo. b) Diagrama de niveles de energía de los materiales de la celda.	86
Figura 50. Curva J-V de los promedios de las celdas de PTB7:PC ₇₁ BM con 0% y 2% en peso de P3HT-OG, disueltos en DCB.	88
Figura 51. Curva J-V de los promedios de las celdas de PTB7:PC ₇₁ BM con 0% y 2% en peso de PTB7-OG, disueltos en CB.	89
Figura 52. Curvas J-V de las celdas que mostraron mejor eficiencia.	91
Figura 53. Curvas J-V de las celdas fabricadas con DCB como solvente.	94
Figura 54. Curvas J-V de las celdas fabricadas con CB como solvente.	96
Figura 55. Gráfico de interacción del efecto del óxido de grafeno en la eficiencia de conversión al variar el solvente.	100

Índice de Tablas

Tabla 1. Datos de semiconductores orgánicos*.	22
Tabla 2. Datos de propiedades electrónicas de capas transportadoras de cargas*.	25
Tabla 3. Propiedades eléctricas del óxido de grafeno*.	25
Tabla 4. Adición de óxido de grafeno a polímeros semiconductores.	27
Tabla 5. Resumen de métodos y técnicas.	29
Tabla 6.-Reactivos y equipo para síntesis de Hummers mejorada.	30
Tabla 7. Insumos para la funcionalización del OG con polímeros.	32
Tabla 8. Insumos para depósito de películas delgadas por spin coater.	35
Tabla 9. Pérdidas de masa a distintos intervalos de temperatura.	53
Tabla 10. información estadística del espesor de las películas de P3HT-OG:PTB7.	73
Tabla 11. Información estadística de la perfilometría de las películas de PTB7:PC ₇₁ BM:P3HT-OG.	77
Tabla 12. Información estadística de la perfilometría de las películas de PTB7:PC ₇₁ BM con CB como solvente.	83
Tabla 13. Indicadores estadísticos de las celdas fabricadas con DCB como solvente en la solución precursora de la capa activa.	95
Tabla 14. Indicadores estadísticos de las celdas fabricadas con CB como solvente en la solución precursora de la capa activa.	97
Tabla 15. Análisis de varianza de los efectos de los factores modificados en la variable de respuesta.	99

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Resumen

En el presente trabajo se desarrolló una celda solar de estructura FTO/TiO₂/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag, a la cual se le adicionó óxido de grafeno (porcentaje en peso en proporción con el PTB7). El óxido de grafeno (OG) fue sintetizado mediante el método de Hummers mejorado, se funcionalizó con los polímeros semiconductores P3HT y PTB7 para integrar este material en la capa activa de la celda solar. Estos tres materiales se caracterizaron morfológica y estructuralmente para evaluar el cambio en las propiedades, confirmándose la integración tanto el P3HT como del PTB7 en la superficie de la nanolámina de OG mediante apilamiento π - π . Se realizó un estudio del efecto en la cristalinidad de películas delgadas del polímero PTB7 con distintas cantidades de OG añadido (0%, 0.5%, 1%, 1.5% y 2%) mediante la evaluación del espectro de absorbancia UV-Vis, se observó que la cristalinidad aumenta al incrementarse la cantidad de OG. La celda solar fue preparada mediante la configuración superestrato sobre vidrio recubierto con FTO. El TiO₂ se depositó mediante spin coater y se le dio tratamiento de sinterización. La capa activa de la celda se depositó mediante spin coater dentro de una caja de guantes con atmósfera inerte, y la capa transportadora de huecos así como el ánodo se depositaron mediante evaporación térmica al vacío. En cuanto al efecto del OG en la celda solar, se observó que, debido a los defectos interfaciales provocados por éste en la interface de la capa activa con las capas transportadoras de portadores de carga, no se observa diferencia significativa en su aplicación en las celdas solares, las cuales mostraron eficiencias menores al 1%. Se llegó a esta conclusión después de realizar estudios ópticos, estructurales y morfológicos.

Palabras clave: Celdas solares orgánicas, óxido de grafeno funcionalizado, PTB7, polímeros semiconductores.

Abstract

In the present work a solar cell of structure FTO/TiO₂/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag was developed to which graphene oxide (% by weight in proportion to PTB7) was added. Graphene oxide (GO) was synthesized by the improved Hummers method, and was functionalized with the semiconductor polymers P3HT and PTB7 to integrate this material into the active layer of the solar cell. These three materials were morphologically and structurally characterized to assess the change in these properties, confirming the integration of both P3HT and PTB7 on the surface of the GO nanosheet by π - π stacking. A study of the effect on the crystallinity of thin films of PTB7 polymer with different amounts of GO added (0%, 0.5%, 1%, 1.5% and 2%) was performed by evaluating the UV-Vis absorbance spectrum, showing that crystallinity increases with the addition of GO. The solar cell was prepared by the superstrat configuration on FTO coated glass. TiO₂ was deposited by spin coater and was given sintering treatment. The active layer of the cell was deposited by spin coater in glove box with an inert atmosphere, and the hollow conveyor layer and the anode were deposited by vacuum thermal evaporation. Regarding the effect of GO in the solar cell, it was observed that, due to the interfacial defects caused by it in the interface of the active layer with the transporting layers of load carriers, no significant difference in its application is observed in solar cells, which showed efficiencies of less than 1%. This conclusion was reached after performing optical, structural and morphological studies.

Keywords: Organic solar cells, functionalized graphene oxide, PTB7, semiconductor polymers.

1. Introducción

Uno de los grandes retos en materia energética en la época actual es encontrar fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles debido a su agotamiento, procurando, que sean lo más amigable posible con el medio ambiente, sean económicos y provengan de fuentes renovables.

Actualmente, la energía solar fotovoltaica se muestra como una prometedora alternativa energética. Esto es motivado por varios factores, siendo los más importantes la alta demanda de energéticos que se incrementa con cada generación aunado con el declive en la producción de combustibles fósiles, así como las posibles secuelas del uso intensivo, siendo de ellas posiblemente la más importante el calentamiento global. Esto se observa en los gráficos de la Figura 1.

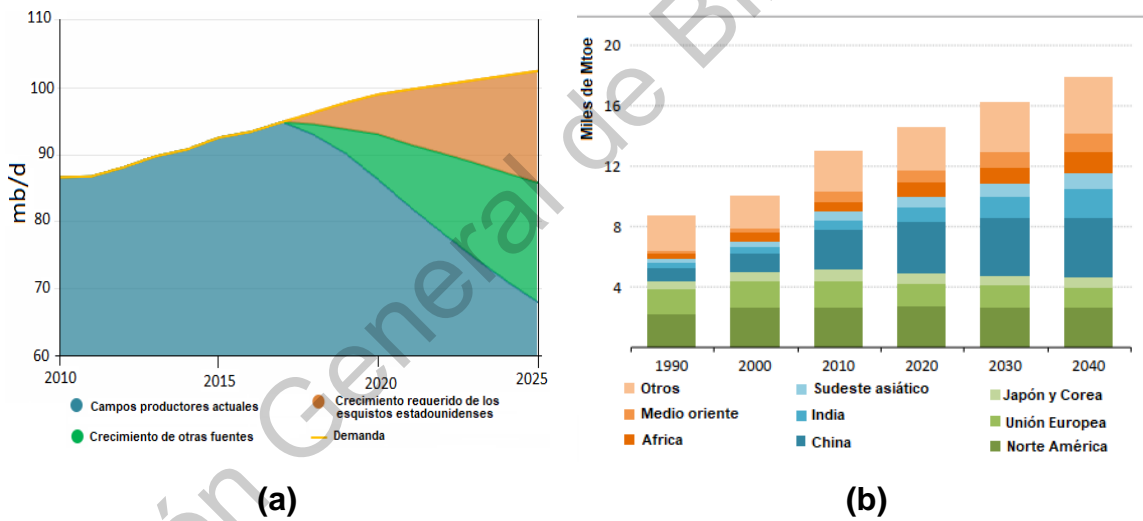


Figura 1. a) Panorama y prospectiva mundial de producción de petróleo crudo [1].
b) Panorama y proyección de la demanda energética por región [2].

El sol es el responsable de la mayoría de las energías alternativas. La radiación solar tiene una media global de 1 kW/m² diario (Figura 2), y consecuencia de esto es el movimiento de las mareas y los vientos (energía mareomotriz y eólica, respectivamente). Es la fuente de los combustibles fósiles y la biomasa, siendo el

principio base de esto la fotosíntesis de los organismos vegetales, que utilizan esta energía para realizar sus procesos metabólicos convirtiendo el CO_2 en el aire en carbohidratos complejos, siendo esta la fuente de energía de la mayoría de las cadenas tróficas del planeta Tierra (en el caso de la biomasa, es quemada para aprovechar su poder calorífico, y en caso de los combustibles fósiles, la presión y calor de los procesos geológicos han convertido estas fuentes de carbohidratos en petróleo, gas y carbón). Finalmente, la radiación solar puede aprovecharse directamente para producir calor (energía solar térmica) y electricidad (energía solar fotovoltaica), a través de dispositivos relativamente sencillos.

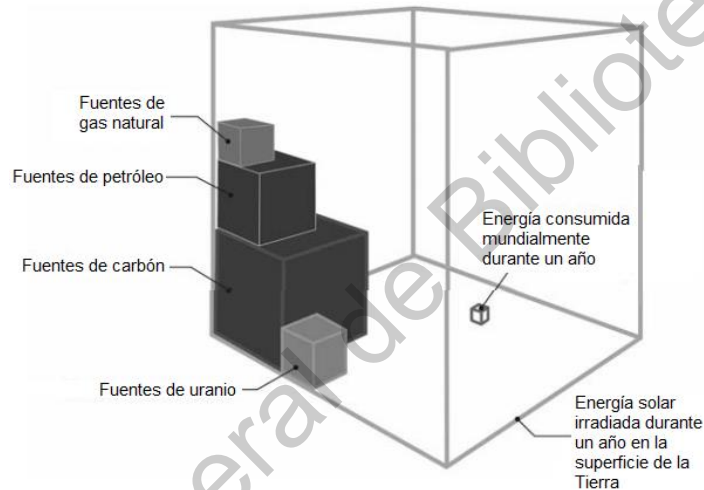


Figura 2. Comparativa gráfica de distintas fuentes de energía [3].

La energía solar fotovoltaica en particular es una opción sobresaliente entre las energías alternativas, debido a que, en el caso de la energía eólica, ni siquiera los dispositivos mejor desarrollados igualan la cantidad de energía disponible directamente del Sol; en el caso de la biomasa, aunque se esperan desarrollos científicos en el corto plazo, es poco probable que alcance la eficiencia necesaria para satisfacer los incrementos en la demanda energética a nivel global; la energía solar térmica puede aprovecharse para producir energía eléctrica, sin embargo, no alcanza la eficiencia de los paneles fotovoltaicos, además de contar con limitaciones geográficas para este uso [4]. Además de lo anterior los dispositivos fotovoltaicos

prácticamente no cuentan con partes móviles y son de sencilla operación, con periodos de vida largos con mínimo mantenimiento en modelos comerciales, con igual funcionalidad a pequeña y gran escala (es decir, modularidad) y mostrando una madurez comercial que ha permitido reducir los costos, a la par de políticas públicas que han beneficiado su crecimiento.

Sin embargo, al ser de materiales inorgánicos los dispositivos a nivel comercial, requieren de una gran cantidad de energía para su refinación y manufactura lo cual provoca costos elevados y un amplio impacto en el medio ambiente al necesitar combustibles fósiles para proveer esta energía. A pesar de esto, los paneles fotovoltaicos comerciales basados en silicio actualmente proveen más energía en su vida útil que la necesaria para su manufactura.

A pesar de que el panorama resulta positivo, existen alternativas al silicio que resultan prometedoras como, por ejemplo, los materiales poliméricos. Estos han mostrado a nivel experimental eficiencias similares a los dispositivos comerciales de silicio, y presentan la ventaja de que su procesamiento para aplicaciones fotovoltaicas requiere de menores cantidades de energía. Sin embargo, al ser materiales orgánicos, presentan vida útil menor que las celdas basadas en materiales inorgánicos. Para hacerlas competitivas, es necesario incrementar la eficiencia de conversión de radiación solar a energía eléctrica, utilizando estrategias de ingeniería interfacial en celdas solares. Estas se basan en añadir materiales a la celda para mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y de transporte electrónico.

Las celdas fotovoltaicas experimentales basadas en el polímero PTB7 han demostrado eficiencias comparables a las de las celdas comerciales de silicio. Sin embargo, esta eficiencia puede ser incrementada al implementar estrategias de ingeniería en celdas solares, modificando la estructura de la celda y/o añadiendo materiales a la capa activa o a la celda misma. El añadir materiales como el óxido de grafeno o grafeno reducido a la estructura de la celda en forma de capa transportadora de huecos o de electrones, de contactos eléctricos, o como dopante de materiales que cumplen estas funciones, ha mostrado éxito como estrategia para

mejorar el desempeño de los materiales individuales, provocando el mejoramiento en las propiedades eléctricas (por ejemplo, movilidad de portadores) y ópticas (transmitancia y absorbanza) y como consecuencia el incremento en eficiencia en celdas fotovoltaicas. Bajo este panorama, vale la pena evaluar la adición de óxido de grafeno a la capa activa de una celda fotovoltaica basada en el polímero PTB7, y determinar su desempeño.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

2. Antecedentes

2.1. Generaciones de celdas fotovoltaicas y principio de funcionamiento

La base de las celdas fotovoltaicas es la unión P-N: dos materiales semiconductores, uno con vacancias o huecos en la capa de valencia, denominado tipo P, y otro con exceso de electrones en la misma capa, llamado tipo N (inciso (a) de Figura 3). Al unirse estos materiales, los electrones de la capa N migran a la capa de valencia del material tipo P donde están débilmente unidos, equilibrándose así las cargas en los materiales [5], observándose el diagrama de bandas en el inciso b) de la Figura 3. Al ser irradiado con fotones con energía suficiente (mayor a la energía de banda prohibida), los electrones ubicados en la banda de valencia en la capa P son movilizados a la banda de conducción de la capa N (pues la capa de valencia está completa). Si se coloca esta unión entre dos electrodos los electrones deslocalizados en la banda de conducción pueden aprovecharse como corriente eléctrica.

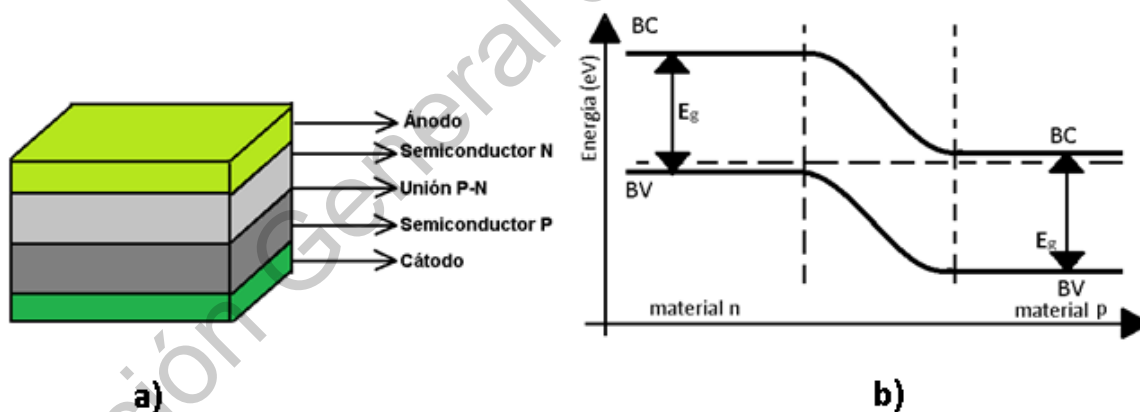


Figura 3. a) Diagrama de una PVC en capas. b) Diagrama de bandas de una unión P-N.

El primer hallazgo, ejecutado sin serendipias, fue logrado al depositar una hoja delgada de selenio fundido sobre un sustrato metálico y presionado sobre un

contacto superior de plata, logrando eficiencia del 1%. El autor reportó “que la corriente eléctrica, si no es inmediatamente utilizada, puede almacenarse donde se produjo, mediante baterías, o transmitirse a distancia, donde sea utilizable” [6], apuntando a los objetivos de esta tecnología. La historia y avances del desarrollo de celdas solares fotovoltaicas se encuentra en la gráfica que año con año actualiza el laboratorio nacional de energías renovables (NREL) de los Estados Unidos, la cual se observa en su edición del año 2019 [7] en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** En esta imagen, se observan las celdas basadas en silicio cristalino, con tecnología de primera generación son señaladas con líneas azules (acotadas como *Crystalline Si cells*), las de segunda generación, basadas en materiales de una gran variedad de compuestos inorgánicos (*Thin film technology*) con líneas verdes, y las de tercera generación (*emerging PV*) que utilizan principios de funcionamiento distintos a las generaciones anteriores y dentro de las cuales se incluyen las celdas solares poliméricas, se observan con líneas rojas. Las de líneas moradas (*Multiunion Cells* y *Single Junction Ga-As*) son basadas en arreglos ingenieriles con múltiples celdas apiladas (arreglo tándem) y con concentradores solares, además de las basadas en el compuesto arseniuro de galio, que por sus costos y eficiencias, solamente tienen aplicaciones espaciales [4], [8].

La era moderna de las celdas fotovoltaicas inició con las celdas de primera generación, caracterizadas por uniones P-N formadas de obleas de silicio mono o policristalino (Figura 5), dopadas mediante procesos de difusión. El primer hallazgo se reporta en 1954 por los laboratorios Bell, cuando una unión P-N de diodos generaba voltaje cuando las luces de la habitación estaban encendidas. En 2007, contaba esta tecnología con el 86% del mercado de paneles fotovoltaicos, con dispositivos que con eficiencias del 12-18% y vidas útiles que rondan en los 25 años. Los procesos de manufactura actuales requieren altas cantidades de energía para refinación y fundido del silicio (requiriendo como materia prima el mineral cuarcita, SiO_2), manejando temperaturas de operación en el intervalo aproximando de 800-1450°C [4].

Best Research-Cell Efficiencies

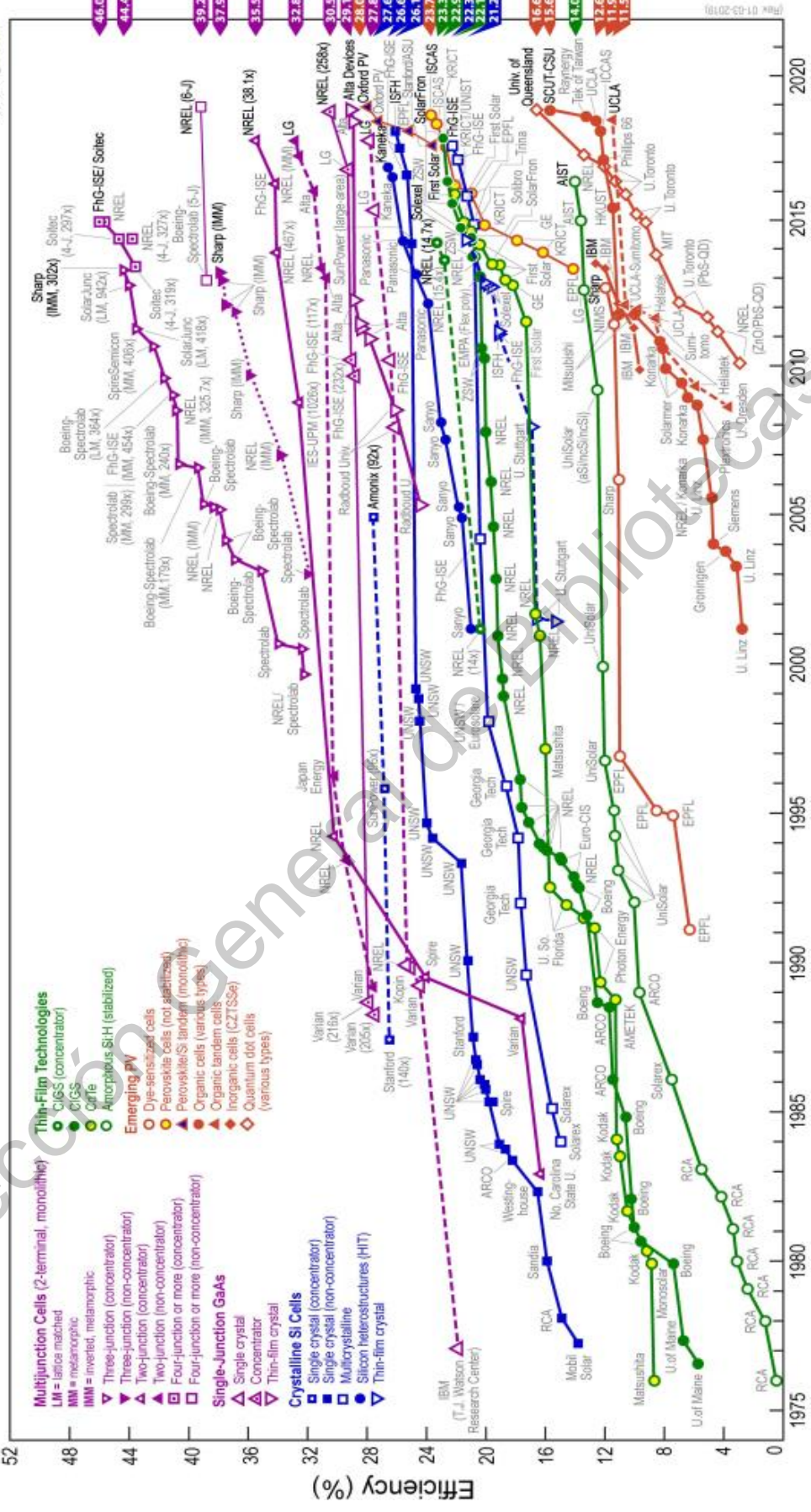


Figura 4. Evolución de la eficiencia de las celdas solares experimentales. NREL, 2019

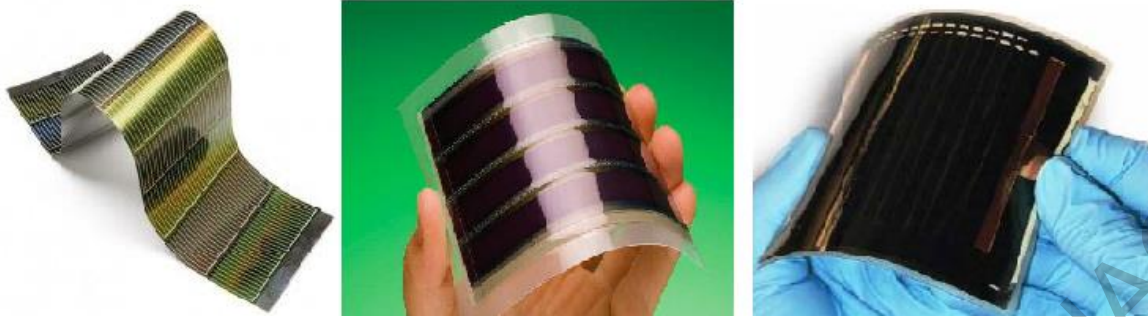
La segunda generación de celdas se caracteriza por celdas de película delgada, con materiales inorgánicos de diversa naturaleza (silicio amorfo, telururos de cadmio, sulfuros y seleniuros de indio, arseniuros de galio, etc.), utilizando diferentes técnicas de depósito (baño químico, depósito epitaxial, etc.) sobre sustratos ligeros como vidrios, plásticos o incluso textiles, disminuyendo además los costos al utilizar un mínimo del material.



Figura 5. Paneles solares de silicio comerciales de 1ra generación: silicio monocristalino (izquierda); silicio policristalino (derecha) [9].

Los primeros esfuerzos se encuentran también en 1954 reportados por un grupo de investigación en la base de la Fuerza Aérea Wright Patterson de Estados Unidos, y en 1955 por los laboratorios RCA, al desarrollar dispositivos basados en películas delgadas de heterouniones de sulfuro de cobre/sulfuro de cadmio ($\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$), y de arseniuro de galio (GaAs), respectivamente, ambas con eficiencia del 6% [10], [11]. Este tipo de celda además tiene aplicaciones espaciales en la actualidad, al mismo tiempo que su presencia en el mercado se encuentra en expansión con dispositivos que superan el 10% de eficiencia [4]. Entre estos se puede citar: el silicio amorfo ($\alpha\text{-Si}$), el diseleniuro de cobre indio galio ($\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$, también acotado como CIGS), y el telururo de cadmio (CdTe), mostrados todos en la Figura 6.

Dispositivos con α -Si han reportado una máxima eficiencia de 13% [12], aunque los dispositivos comerciales de esta tecnología observan eficiencias del intervalo del 5% al 7%, con la ventaja de que utilizan una única técnica de depósito (EPCVD, acrónimo anglosajón de depósito química de vapor mejorada por plasma) que utiliza el intervalo de temperatura más bajo de esta generación: 150°C-250°C [4], permitiendo el uso de sustratos de bajo costo, como vidrio, acero inoxidable o plástico. Películas policristalinas de CIGS, han mostrado eficiencias máximas de laboratorio del 23% [13], [7] con dispositivos comerciales que manejan entre 10% y 13% de eficiencia. Actualmente se utilizan dos métodos de depósito a nivel comercial: evaporación simultánea (se evaporan el Cu, In, Ga, y Se, y se depositan en un sustrato) y selenización (depósito en un sustrato de Cu, In y Ga por distintos métodos, y luego calentado en presencia de una fuente de Se en fase vapor, constituyendo de esta manera la aleación), por lo que no se tiene un método de fabricación definitivo, sin embargo, en el nivel comercial utiliza intervalos de temperatura de entre 200°C-500°C [4]. Otra limitante de este material es que se requiere depositar una capa P, que regularmente es CdS (es sumamente tóxico). Finalmente, películas policristalinas de CdTe han mostrado eficiencias en laboratorio del 22% [7] [14] y en modelos comerciales su eficiencia ronda entre 10%-11%. Para el depósito de este compuesto se observan más de 10 métodos distintos con la eficiencia de modelos comerciales, aunque para propósitos industriales se han adaptado cuatro: pirolisis en spray (SP), electrodeposición (ED), sublimación en espacio cercano (CSS), y depósito en fase vapor, todos con temperaturas que rondan de los 50°C (para ED) hasta 600°C (en el caso de CSS) con tratamientos termoquímicos posteriores (calentamiento a 400°C en una atmósfera de Cl₂ ó O₂), seguido de tratamientos con agentes mordientes, y finalmente añadir alguna aleación de cobre en los contactos [4]. Esta falta de unificación en los procesos, y el material CdS, han provocado que su aceptación en el mercado sea limitada.



(a)

(b)

(c)

Figura 6. Películas de materiales de celdas de 2da generación: a) Silicio amorfo b) Teluro de cadmio c) Diseleniuro de cobre-indio galio [15]

Ambas tecnologías (primera y segunda generación) se han acercado, por lo menos a niveles experimentales tal y como se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, a la eficiencia máxima teórica [5] del 30%, denominada como límite de Shockley-Queisser.

El principio teórico de estas tecnologías se conoce desde finales el siglo XIX. Las celdas solares fotovoltaicas son fabricadas con materiales semiconductores, los cuales en su tipo N tienen electrones débilmente unidos en la capa de valencia. Cuando la energía aplicada a un electrón en la capa de valencia excede cierto umbral (llamado energía de banda prohibida), el electrón es movilizado hacia a la capa de conducción, con vacancias de electrones, de la capa P, permitiéndole moverse libremente por el material. La energía necesaria para este proceso es otorgada por fotones, partículas componentes de la luz, incidentes al material [4]. Se puede observar esto de manera esquematizada en la Figura 7.

Dentro de la llamada tercera generación de paneles solares, aun no se cuentan con modelos comerciales, aunque las investigaciones han resultado prometedoras. Los dispositivos de esta generación manejan conceptos, técnicas y materiales que permiten superar el límite de eficiencia de Shockley-Queisser. Este límite se

encuentra dentro de ciertas hipótesis fundamentales y absolutas de bajo las cuales el fenómeno fotovoltaico ocurre dentro de la celda. Algunas de las hipótesis son: a) los fotones debajo de la banda prohibida no son absorbidos b) un fotón solo puede impulsar a un electrón y c) los electrones se encuentran a temperatura ambiente [5]. Las celdas cuya operación viola alguna de las hipótesis de Shockley-Queisser para su operación son consideradas de tercera generación [4]. Algunas de las más estudiadas son: la celda de banda intermedia, que ignora la hipótesis a); la celda solar de generación por multi-excitación, que opera ignorando la hipótesis b); y la celda de transportador caliente, que obvia la hipótesis c). Esta generación trajo consigo el desarrollo de celdas con materiales semiconductores orgánicos, que operan bajo principios teóricos distintos a la de la unión P-N, aunque equiparables, pudiéndose combinar con películas inorgánicas dando como resultado celdas híbridas.

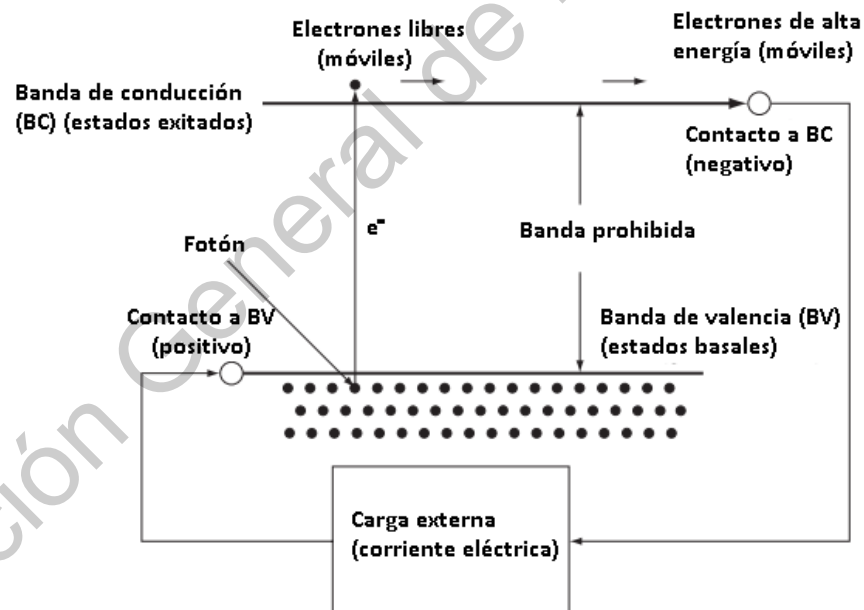


Figura 7. Esquema de una celda fotovoltaica. Los electrones son empujados por los fotones de la banda de valencia a la capa de conducción[4].

En las celdas solares fotovoltaicas los parámetros de mayor importancia son la eficiencia de conversión (*Power conversion efficiency, PCE*) y la eficiencia cuántica (*External quantum efficiency, EQE*). En el primer caso, es el cociente de la potencia suministrada por la celda (*Output Power, P_{out}*) y la potencia radiativa incidida (*Input Power, P_{in}*), mientras que en el caso de la eficiencia cuántica precisa el porcentaje de fotones que al chocar con la superficie de la célula producirán un par electrón-hueco, es decir, un excitón. Para propósitos de comparación, se utiliza como *P_{in}* el estándar internacional, que corresponde al espectro incidente de 1.5 MA-G, (*air mass G*, masa de aire, donde G significa global e incluye radiación directa y difusa) con intensidad de radiación de 100mW/cm², con la celda a temperatura de 25°C. La eficiencia de la celda se calcula como se muestra en la Ecuación 1. Como se observa, *P_{out}* es directamente proporcional a la densidad de corriente de corto circuito (*Short circuit current density, J_{SC}*), voltaje de circuito abierto (*Open circuit voltage, V_{OC}*) y al factor de llenado (*Fill Factor, FF*). Estos datos se obtienen a partir de la curva intensidad-voltaje (curva I-V), característica de cada celda solar, al variar la resistencia desde cero hasta infinito, graficándose los pares I-V e interpolándose en la curva característica. Un ejemplo de esta se muestra en la Figura 7.

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde *V_{OC}* es el voltaje máximo disponible a determinadas condiciones de temperatura y radiación incidente, obtenido a densidad de corriente cero. *J_{SC}* es la máxima densidad de corriente que puede proporcionar la celda, bajo condiciones de corto circuito (tensión de corriente, es decir voltaje, igual a cero). *FF* define la relación entre la potencia máxima de salida y la potencia de cortocircuito, y se muestra como calcularla en la Ecuación 2.

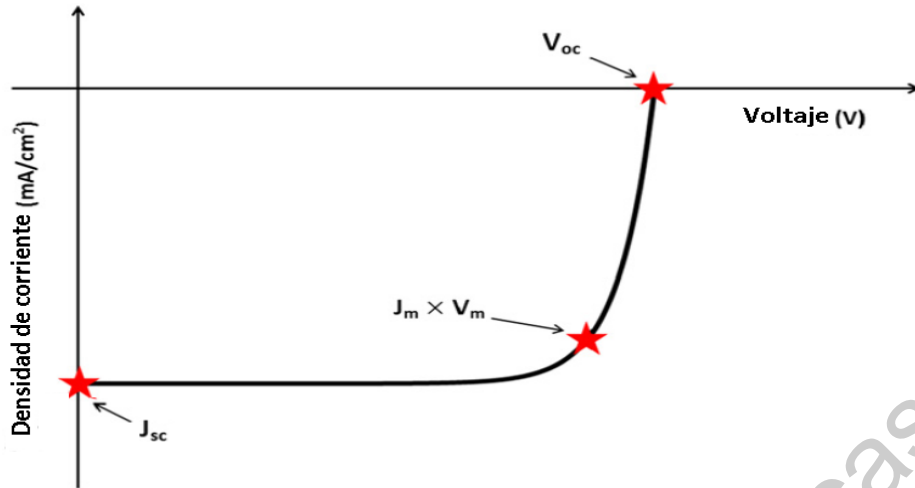


Figura 8. Ejemplo de curva I-V. Adaptado de [32].

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

Ecuación 2

donde $J_m \times V_m$ representa el producto máximo de densidad de corriente y voltaje, es decir, la potencia máxima que suministra la celda evaluada. Otorga información con respecto a la desviación del comportamiento del diodo ideal (con $FF = 1$, se produce conducción de corriente en una sola dirección sin pérdidas de tensión). En un dispositivo real, las pérdidas de tensión se deben principalmente a la recombinación de portadores, es decir cuando los huecos y los electrones en lugar de dirigirse hacia el ánodo y el cátodo respectivamente, vuelven hacia la capa activa.

Como se mencionaba, la EQE otorga información de cómo son aprovechados los fotones a diversas longitudes de onda para producir excitones. Este parámetro es directamente proporcional a eficiencias del aprovechamiento de la energía de los fotones para generar excitones y estos a su vez produzcan trabajo aprovechable. Por lo tanto, EQE se expresa matemáticamente conforme a la Ecuación 3.

$$EQE = \eta_{abs} \times \eta_{dif} \times \eta_{dis} \times \eta_{tr} \times \eta_{cc}$$

Ecuación 3

donde:

- η_{abs} representa el rendimiento de absorción del dispositivo, esquematizado en (1) de la Figura 9. *Diagrama de los cinco principales pasos de generación y transferencia de carga en la capa activa: (1) Absorción de fotones y generación del excitón (2) Difusión del excitón hacia la interfase D-A (3) Disociación del excitón en la interfase D-A (4) transferencia de los portadores de carga (5) inserción de los portadores de carga en los electrodos. Adaptado de [16].* Depende del espectro de absorción del dispositivo, que a su vez es función de la energía de banda prohibida y el coeficiente de absorción de la capa activa, mientras que es afectada por el espesor de la misma.
- η_{dif} describe la capacidad de un excitón de difundirse en la interfase donador-aceptor, (2) en la Figura 9. *Diagrama de los cinco principales pasos de generación y transferencia de carga en la capa activa: (1) Absorción de fotones y generación del excitón (2) Difusión del excitón hacia la interfase D-A (3) Disociación del excitón en la interfase D-A (4) transferencia de los portadores de carga (5) inserción de los portadores de carga en los electrodos. Adaptado de [16],* que es dependiente de la longitud de difusión del excitón generado la cual es una característica propia del material, y la distancia entre el punto de excitación y la interfase más cercana, que está relacionada con el diseño a nano-escala de la capa activa. Este factor está inversamente relacionado con la tasa de recombinación dentro de la capa activa.
- η_{dis} representa el rendimiento de disociación del excitón, esquematizado en (3) de la Figura 9. *Diagrama de los cinco principales pasos de generación y transferencia de carga en la capa activa: (1) Absorción de fotones y generación del excitón (2) Difusión del excitón hacia la interfase D-A (3) Disociación del excitón en la interfase D-A (4) transferencia de los portadores de carga (5) inserción de los portadores de carga en los electrodos. Adaptado de [16].* Mientras el electrón permanezca unido dentro del excitón, se requiere de una “compensación” energética en la interfase donador-aceptor como fuerza motriz para liberar al electrón y permitir la conducción electrónica. Esta compensación energética tiene que ser mayor a la energía de enlace del excitón para facilitar la transferencia de carga en el material.

- η_{tr} , (4) en la Figura 9. *Diagrama de los cinco principales pasos de generación y transferencia de carga en la capa activa: (1) Absorción de fotones y generación del excitón (2) Difusión del excitón hacia la interfase D-A (3) Disociación del excitón en la interfase D-A (4) transferencia de los portadores de carga (5) inserción de los portadores de carga en los electrodos. Adaptado de [16]*, describe la eficiencia del transporte de portadores de carga a través del dispositivo, que en el caso de materiales orgánicos ocurre a través del proceso de saltos de los diferentes estados de energía. Depende de la movilidad de los semiconductores dentro del dispositivo, y es afectado por trampas y sitios de recombinación en la capa activa.
- η_{cc} describe capacidad de insertar los transportadores de carga a los electrodos, es decir la eficiencia de recolección de cargas. Para que esto ocurra, las funciones de trabajo del ánodo y del cátodo deben ser menores a la magnitud de energía del nivel HOMO del donador y del nivel LUMO del aceptor, respectivamente. Está representado gráficamente como (5) en la Figura 9. *Diagrama de los cinco principales pasos de generación y transferencia de carga en la capa activa: (1) Absorción de fotones y generación del excitón (2) Difusión del excitón hacia la interfase D-A (3) Disociación del excitón en la interfase D-A (4) transferencia de los portadores de carga (5) inserción de los portadores de carga en los electrodos. Adaptado de [16]*.

EQE y J_{SC} están relacionadas de tal modo que es posible calcular una a partir de la otra. Para calcular J_{SC} a partir de datos de eficiencia cuántica, es necesario contar con P_{In} en función de la longitud de onda (λ), multiplicada por EQE , e integrarla desde la longitud de onda mínima (λ_{min}) hasta la máxima (λ_{max}) de la radiación incidente. Esto se detalla en la Ecuación 4.

$$J_{SC} = \frac{q}{\hbar c} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE \times P_{in}(\lambda) \lambda \times d\lambda$$

Ecuación 4

donde q , \hbar y c representan la carga del electrón, la constante reducida de Planck y la velocidad de la luz, respectivamente. Del mismo modo, es posible calcular EQE a partir de J_{SC} en función de λ con la Ecuación 5.

$$EQE = \frac{J_{SC}(\lambda)}{q\phi_0}$$

Ecuación 5

donde ϕ_0 representa el flujo espectral de fotones en la superficie del emisor.

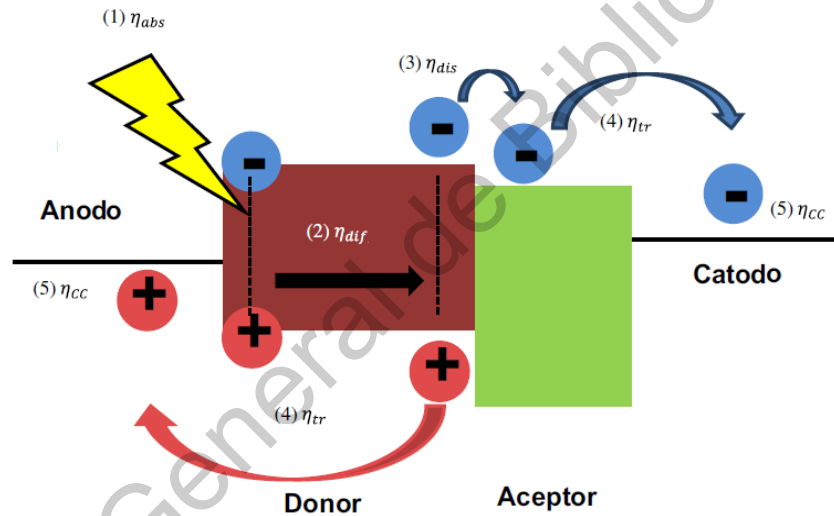


Figura 9. Diagrama de los cinco principales pasos de generación y transferencia de carga en la capa activa: (1) Absorción de fotones y generación del excitón (2) Difusión del excitón hacia la interfase D-A (3) Disociación del excitón en la interfase D-A (4) transferencia de los portadores de carga (5) inserción de los portadores de carga en los electrodos. Adaptado de [16].

2.2. Conducción eléctrica en polímeros y celdas solares orgánicas

El proceso de conducción electrónica en polímeros es distinto al de los materiales inorgánicos, aunque se pueden hacer ciertas analogías. El primer hallazgo de importancia de este tipo de materiales se remonta al año de 1977, con el descubrimiento de la conducción electrónica de los derivados halogenados de poliacetileno [17], [18] (inciso (a), Figura 10). Para que este fenómeno ocurra, es necesario que en la cadena polimérica se observen dobles enlaces de carbono-carbono (C=C) deslocalizados en los cuales un enlace presenta hibridación sp^2 : el enlace sigma (σ), y el otro, el enlace pi (π) está compuesto por orbitales atómicos p_z no hibridados (inciso (b), Figura 10). La presencia continua y periódica de este tipo de enlaces durante la cadena polimérica genera la presencia de dos bandas con distintos niveles energéticos: por un lado, en el nivel π de enlace se considera como el orbital molecular más alto ocupado (nivel HOMO por sus siglas en inglés), mientras que el nivel π de antienlace (π^*) se observa un orbital molecular más bajo desocupado (nivel LUMO, también por sus siglas en inglés) (inciso (c), Figura 10).

Haciendo la analogía con la teoría de bandas de materiales inorgánicos, la brecha energética entre estos niveles, es decir, la energía necesaria para movilizar un electrón del nivel HOMO al nivel LUMO, puede considerarse como el ancho de banda prohibida del material. Así, al introducir a la cadena principal del polímero heteroátomos y añadir grupos funcionales a los costados de la cadena, debido a las interacciones electrostáticas (cargas electrónicas de los heteroátomos) y electrodinámicas (orbitales de los enlaces de los grupos funcionales) se modifica el ancho de banda prohibida de estos materiales, de manera similar al dopaje (adición de átomos con mayor o menor cantidad de electrones a la estructura cristalina de un material, por ejemplo, átomos de fósforo o boro en la estructura cristalina de un sólido de silicio), obteniéndose de este modo semiconductores orgánicos

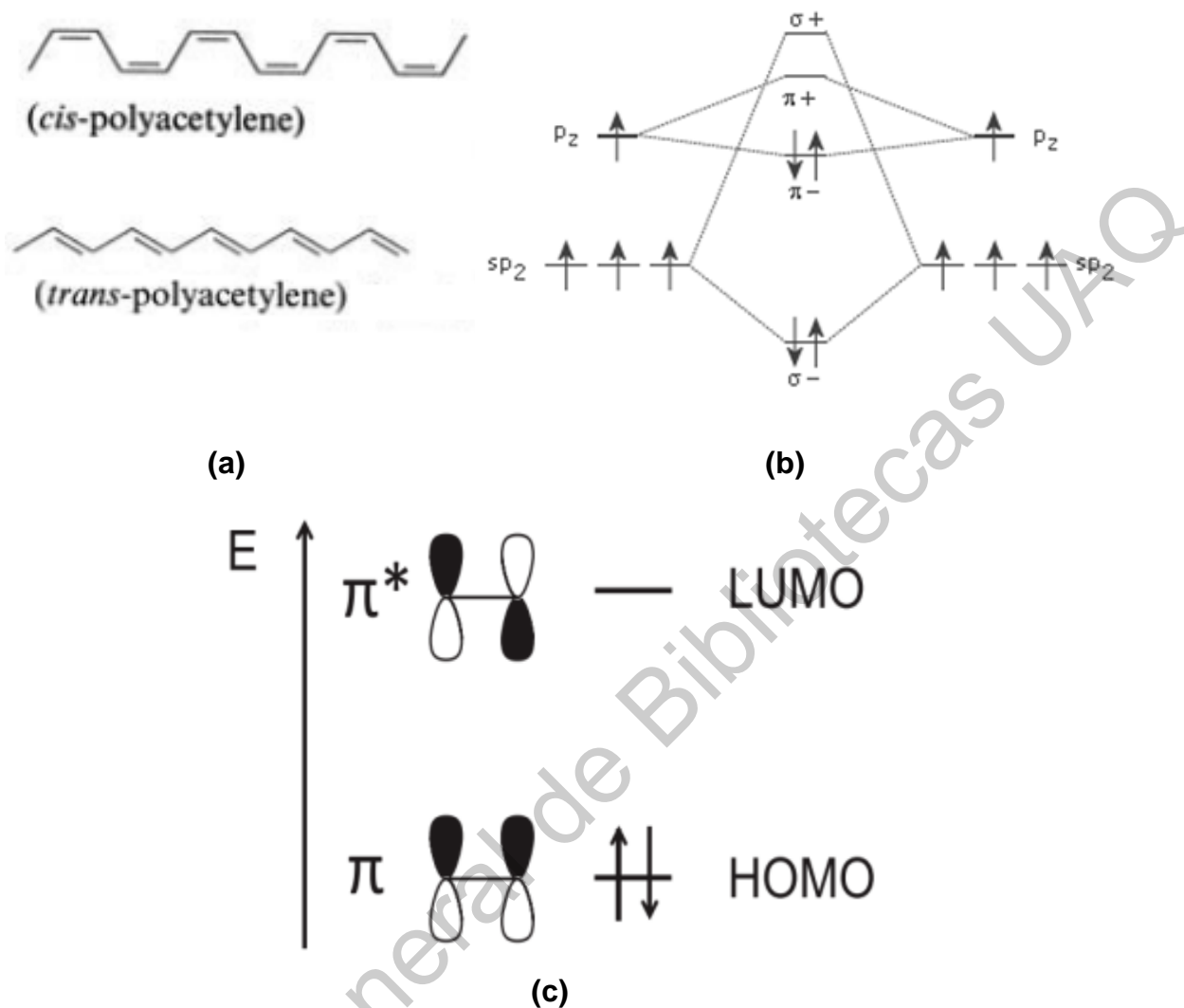


Figura 10. a) Esquema de los monómeros del poliacetileno [17]. b) Diagrama de orbitales moleculares de los enlaces π y σ en un enlace $C=C$ [19]. c) Diagrama de energía de los niveles HOMO y LUMO[4].

Debido a esto, los cristales originados de moléculas orgánicas con enlaces π conjugados permiten la circulación de la nube de electrones π . Siguiendo con la analogía de la unión P-N, el nivel HOMO representa en este caso a la banda de valencia y se toma del material de donador electrones (donador), mientras que el LUMO representa a la banda de conducción, y se utiliza un material de bajo nivel LUMO, menor que el nivel HOMO del donador, que acepta electrones (aceptor)

provenientes del polímero semiconductor, esto con el fin de reducir el ancho de banda prohibida de la heterounión ((a) de Figura 11). En el inciso b) de la Figura 11 se observa un esquema de un diagrama de bandas del proceso que ocurre en la capa activa de una celda solar orgánica (OSC, *organic solar cell*).

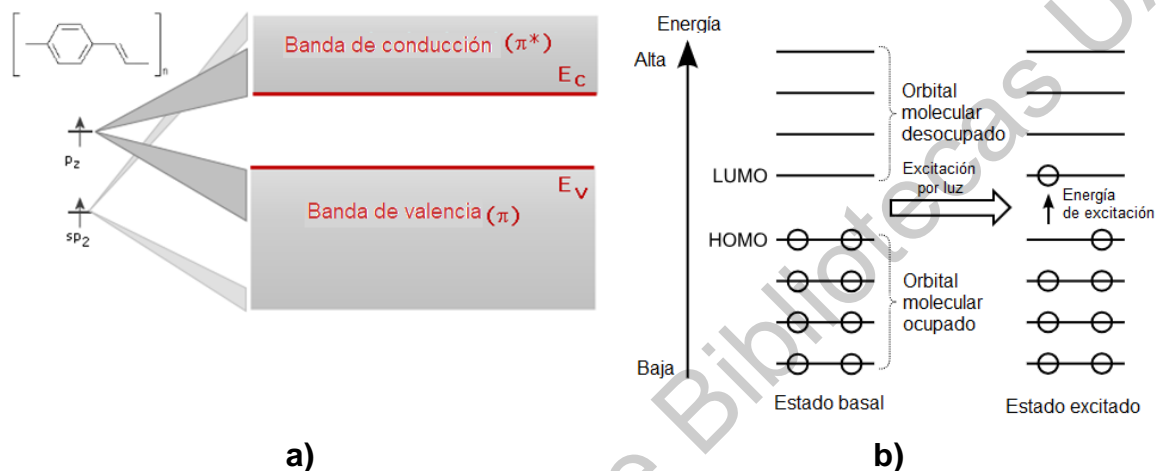


Figura 11. a) Bandas de valencia y conducción en semiconductores orgánicos [19]. b) Esquema de transición electrónica en un sistema orgánico de conducción.

El desarrollo de este tipo de materiales ha logrado un avance sin precedentes en la electrónica desde principios del siglo XXI, observándose en la aparición de diodos y transistores orgánicos en dispositivos electrónicos de consumo, como lo son los *smartphones* y las pantallas de televisión OLED (acrónimo de *Organic Light Emission Diode*, literalmente traducido como diodo orgánico de emisión de luz).

Las ventajas de este tipo de materiales son amplias: por su naturaleza polimérica pueden ser dispersados en una gran cantidad de solventes polares y apolares, permitiendo desarrollar procesos de producción de celdas fotovoltaicas a temperaturas mucho más bajas que las celdas de primera y segunda generación. También manejan coeficientes de absorción muy altos ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) lo cual implica

que incluso con espesores bajos presenta buena densidad de portadores de carga [20]. Esto es útil en celdas fotovoltaicas debido a que con poco material se tienen buenas eficiencias de conversión energética. Estas características apuntalan al principal objetivo de este tipo de celdas: los procesos en solución y la producción Roll-to-roll. Estos tienen el objetivo de lograr celdas fotovoltaicas basadas en materiales con eficiencia y vida útil competitivas con las presentes en el mercado, a menores costos derivados de las condiciones de operación. Esto se logra a través de depósitos en sustratos ligeros y delgados (vidrio, plásticos tipo PET, e incluso telas sintéticas) a partir de soluciones líquidas, es decir, utilizando procesos en solución [21], [22], [23]. La producción Roll-to-roll se basa en procesos donde se parte de un sustrato flexible enrollado en el cual se realizan depósitos consecutivos de bajo espesor de los componentes de la celda fotovoltaica (Figura 12), de manera similar en la que se imprimen los periódicos en las grandes planchas de impresión, haciendo posible obtener una gran cantidad de módulos fotovoltaicos en poco tiempo [23], [24].

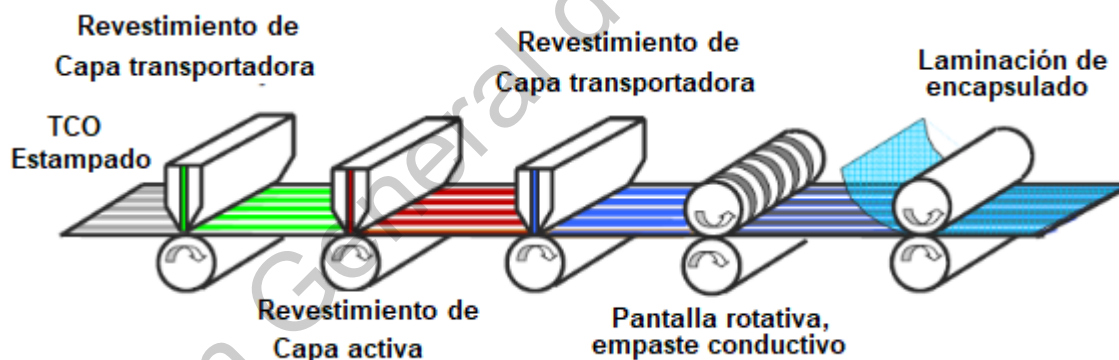


Figura 12. Esquema de un proceso Roll-to-roll para la impresión de módulos fotovoltaicos orgánicos [24].

El principal obstáculo para alcanzar este objetivo es la rápida degradación de las celdas basadas en materiales poliméricos. Las razones de este fenómeno pueden clasificarse como intrínsecas y extrínsecas [25], [26]. Dentro del primer caso, se

observa que ocurren procesos de difusión de las distintas capas dentro de la celda, generando con esto pérdidas de corriente en la celda. En cuanto a la degradación extrínseca, esta se debe al contacto de la celda con el medio ambiente. Debido a la naturaleza polimérica, la humedad, el oxígeno y la radiación solar misma degradan el material, provocando pérdidas superiores al 20% tras 1000 horas de irradiación [27], [28]. Para superar estos problemas, se han desarrollado diversas estrategias, como por ejemplo utilizar películas delgadas de materiales semiconductores con ancho de banda prohibida alto (superior o igual a 3 eV) [29], que absorban el espectro ultravioleta que resulta dañino para el polímero, así como para prevenir la re-combinación de portadores y evitar la difusión de los materiales de los electrodos a la capa activa. En cuanto a la degradación extrínseca, se han desarrollado procesos de encapsulamiento que involucran materiales plásticos [28] que sirven de barrera contra la humedad y el oxígeno ambiental. A pesar de estos esfuerzos, aún no se ha desarrollado la estructura de la celda que compita contra los modelos comerciales de primera y segunda generación, aunque se han obtenido muchos avances en un periodo relativamente corto en comparación (10 años, aproximadamente) del desarrollo de las celdas basadas en materiales inorgánicos [30]–[32].

Un asunto importante en que las películas delgadas de este tipo de materiales que afecta directamente en su aplicación en celdas solares es el ordenamiento de los polímeros. Esta propiedad morfológica tiene consecuencias relevantes en la generación de portadores de carga y el transporte de estos, es decir, en sus propiedades optoelectricas y de transporte electrónico. Para entender esta relación, es necesario analizar cómo se da la generación de portadores de cargas y el transporte de estos en la cadena polimérica. Como se mencionó, los polímeros semiconductores están basados en sistemas conjugados con orbitales π , los cuales al tener monómeros ubicados de forma periódica permite el acoplamiento vibracional entre las excitaciones electrónicas y las vibraciones intramoleculares, resultando en estados electrónicos excitados rodeados por un campo de grupos funcionales de cromóforos distorcionados [33]. Estas vibraciones, provistas por la radiación solar, cuando son menores a la energía de ancho de banda prohibido se

traducen en calentamiento del sistema, pero cuando lo igualan o superan este umbral producen la generación de excitones al movilizar los electrones π junto con el correspondiente hueco. El mencionado acoplamiento vibracional, debido a los defectos vistos en el sistema polimérico incrementa la masa efectiva (masa de los sistemas con dualidad onda-partícula que resulta de la cantidad de movimiento de la partícula al resolver con esta la función de onda sistema) del excitón y su localización [34]. A diferencia de los sistemas inorgánicos, donde el transporte del excitón y los portadores de carga se da a través de las celdas del sistema cristalino, el movimiento de estos fermiones puede ocurrir de dos maneras: dentro de las cadenas ó entre las cadenas del polímero, de acuerdo con los estudios de Kasha en cromóforos moleculares, y clasifica el transporte de los portadores se clasifica en agregados J y H, respectivamente [33], [35], [36]. La transferencia de portadores de carga compete en ambos tipos de agregados, siendo el transporte de estos una combinación del movimiento de los dos tipos de agregados. Varios estudios han mostrado que la disminución de agregados J en conjunto con el incremento de los H en películas delgadas, incrementa las propiedades optoeléctricas de absorción de fotones y generación de portadores de carga [37]. El ordenamiento de las cadenas depende de varios factores, como las propiedades fisicoquímicas del solvente de la solución precursora de la película delgada, y los parámetros del método de depósito.

2.3. Celdas solares orgánicas e ingeniería interfacial

Recientemente, los materiales orgánicos se han vuelto objeto de interés para aplicaciones fotovoltaicas debido a la posibilidad de obtener altos rendimientos en la fase de procesamiento y manufactura, reduciendo costos de energía en el nivel de producción [16]. Esto es una clara ventaja frente a las celdas comerciales de materiales inorgánicas, en las cuales, además de los altos costos energéticos, se utilizan materiales de escasa existencia en la corteza terrestre. Desde 1980, se han intensificados los esfuerzos en investigación de materiales orgánicos que muestren una eficiencia de conversión energética similar a los inorgánicos. Ejemplo de esto es el desarrollo de los polímeros derivados de PTB7 y P3HT (Polidieno [3,4-b] –

tiofeno - co-benzoditieno, y poli (3) – Hexil – tiofeno, respectivamente), que actualmente son considerados de los mejores donadores de electrones en capas activas de celdas solares poliméricas [38] junto a materiales como el PEDOT:PSS y derivados de fullerenos. Se observan estructuras de estos materiales en la Figura 9, y datos de propiedades de semiconductores en la Tabla 1.

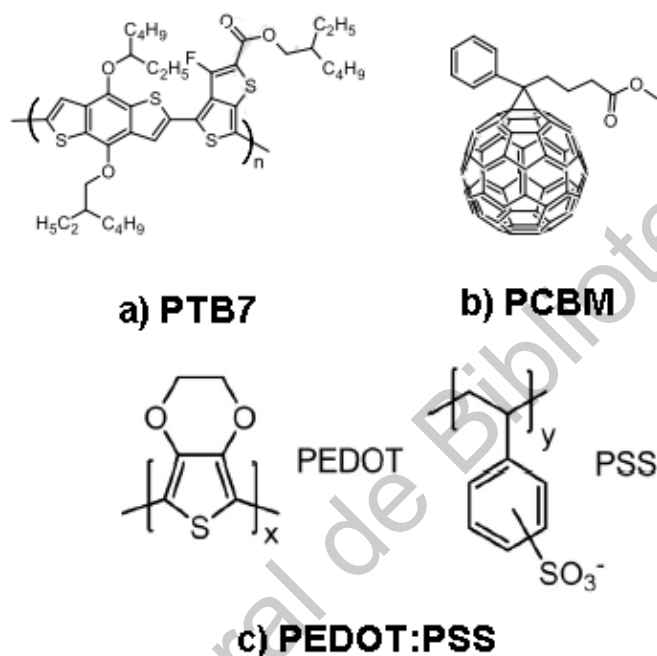


Figura 13. Esquema de a) monómero de PTB7 b) PCBM, molécula derivada de fullereno c) monómero de PEDOT y PSS, respectivamente. Adaptado de [16].

Tabla 1. Datos de semiconductores orgánicos*.

Polímero	Estructura	E_g (eV)	Movilidad (cm^2/Vs)	Tipo de semiconductor
PTB7	Semi-cristal	1.74	1×10^{-3}	Donador
P3HT	Semi-cristal	1.85	1×10^{-4}	Donador
PCBM	Amorfa	2	1×10^{-3}	Aceptor
PEDOT: PSS	Amorfa	1.67	1×10^{-2}	Aceptor

*Datos tomados de: [16], [39], [40].

Investigando sus efectos en celdas solares, se han obtenido prometedoras eficiencias del 12% [7], [41], [42], la cual las posiciona, en términos de conversión de irradiación solar a energía eléctrica, al mismo nivel que las celdas solares basadas en silicio y tierras raras comerciales.

Es por ello que muchos de los esfuerzos de investigación se han volcado en mejorar sus propiedades fotoeléctricas con el fin mejorar estos porcentajes de eficiencia, ya sea modificando las propiedades del material en sí a través de diversos tratamientos, o modificar la estructura de la celda, es decir, aplicar estrategias de ingeniería interfacial.

Se le llama celda en volumen de heterounión ("*Bulk heterojunction*", BHJ), cuando la capa activa de la mezcla, unión orgánica, inorgánica o híbrida es ubicada entre un ánodo transparente y una aleación de metales con baja función de trabajo, como Ca/Al, LiF/Al o Cu/Au [43]. Regularmente se utiliza esta arquitectura de celda para evaluar el desempeño en materia de eficiencia de materiales novedosos. Para mejorar el desempeño de la celda, una de las estrategias más utilizadas es introducir elementos a la celda para eficientizar la extracción de energía de la capa activa. Sin capas adicionales, el voltaje de circuito abierto está limitado por las funciones de trabajo de los electrodos. Las mayores pérdidas en el dispositivo ocurren por retrodifusión de los transportadores de carga: los electrones se mueven hacia un estado de energía inferior en las bandas de energía, mientras que los huecos hacia estados superiores. Esto se soluciona utilizando capas transportadoras de electrones (ETL's, *electronic transport layers*) y capas transportadoras de huecos (HTL's, *hole transport layers*). Si se ubica un semiconductor con bajo nivel HOMO o alto nivel LUMO entre el cátodo o ánodo, respectivamente, se crean barreras que evitan la recombinación de huecos o electrones. El efecto de cada uno de ellos se muestra en la Figura 14.

Óxidos metálicos, principalmente, derivados del titano como TiO_2 , han sido utilizados extensivamente como ETL, debido a su compatibilidad química con compuestos orgánicos. El TiO_2 además, es de los casos de estudio de aplicación

de óxidos metálicos interfaciales en conjunción con BHJ's [29], debido a sus propiedades ópticas (absorbe el espectro UV, incrementando la estabilidad a largo plazo de la BHJ).

Se observaron mejoras sustanciosas al utilizar una capa de PEDOT:PSS como HTL [44], aunque se obtuvo una pobre estabilidad a largo plazo debido a las propiedades químicas del material polimérico (alta acidez, higroscopia y propiedades eléctricas heterogéneas en la capa). También se han investigado extensivamente el uso de óxidos metálicos semiconductores tipo N, como NiO, V_2O_5 y MoO_3 [45]–[47]. Este último óxido ha mostrado prometedores avances, siendo un efectivo ETL para BHJ's [45], [48], logrando incrementar recientemente en 15% la impedancia de corto circuito con respecto a una BHJ de PEDOT:PSS [16] y motivando estudios en deposición en celdas orgánicas mediante técnicas como deposición de capa atómica, erosión catódica (sputtering), evaporación térmica y más recientemente crecimiento in situ de estructura columnar, para mejorar el contacto interfacial [49]. Se observan en la Tabla 2 datos de propiedades electrónicas relevantes de los materiales mencionados.

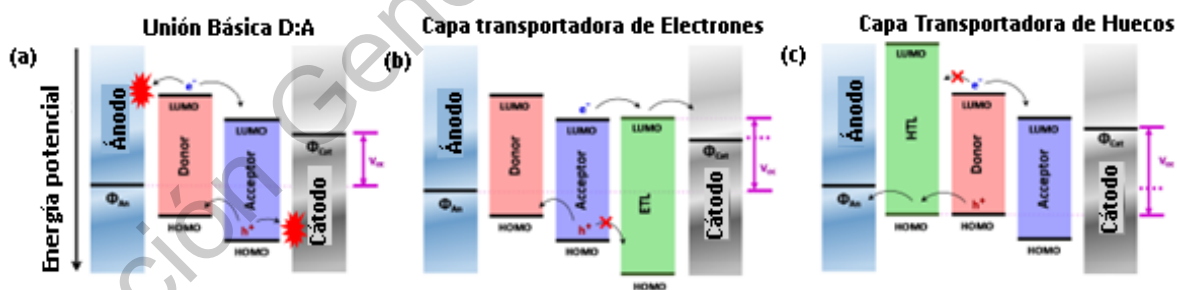


Figura 14. Esquemas de: a) Diagrama de banda de energía de una unión básica donador-aceptor. b) Diagrama de de banda de energía del funcionamiento de una ETL. c) Diagrama de banda de energía del funcionamiento de una HTL. Adaptado de [29].

Tabla 2. Datos de propiedades electrónicas de capas transportadoras de cargas*.

Material	Tipo de material	E_g (eV)	Función de trabajo (eV)
PEDOT: PSS	HTL	1.67	5.1
TiO ₂	HTL	3.33	3.9
MoO ₃	ETL	3.66	5.3

*Datos tomados de [40], [50], [51].

2.4. Aplicación de materiales base grafeno en OSC's

El grafeno cuenta con propiedades de transporte electrónico notables, considerándose de los mejores materiales en este ámbito. Ha sido aplicado con éxito en celdas basadas en silicio y heterouniones de tierras raras, y como plataforma conductiva y capa transportadora en celdas solares orgánicas [52]. El grafeno como tal, cuenta con banda prohibida con valor de cero, lo cual impide su uso como material de capa transportadora. Sin embargo, en un derivado de este, el óxido de grafeno (OG), esta propiedad puede ser modificada controlando el grado de oxidación, o alterando sus grupos funcionales [53]. Algunas de sus propiedades eléctricas reportadas se observan en la Tabla 3. El OG, conocido primeramente como óxido de grafito o ácido grafitico, tomó relevancia como materia prima de grafeno escalable a nivel industrial en 2012. Se conoce desde el siglo XIX, obtenido como producto un sólido amarillento al realizar un tratamiento altamente reductivo al polvo de grafito.

Tabla 3. Propiedades eléctricas del óxido de grafeno*.

Resistencia de cuadro	10^3 - $10^6 \Omega/\square$
Energía de ancho de banda prohibida	3.8-5.2 eV
Mobilidad de portadores de carga.	10 - $10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$

*Datos tomados de [54]–[56].

Mantiene la estructura de capas del grafito, pero con espacios más grandes e irregulares que al suspenderse en medios básicos, forma hojas de espesor mono-molecular, de forma análoga con el grafeno. El grado de oxidación, es decir, que tanta presencia de grupos con enlaces oxígeno, depende del método de síntesis. Algunas estructuras propuestas para el óxido de grafeno se observan en la Figura 15. El primer método propuesto [57] consiste en agregar una porción de nitrato de potasio al grafito pulverizado en ácido nítrico fumante. Sin embargo, este método presenta inconvenientes de escalamiento, debido a que requiere de tiempos de reacción prolongados, condiciones de temperatura elevadas y desprendimiento de gases tóxicos, además de etapas de reacción donde se observan explosiones. Este método fue mejorado por Staundenmaier en 1898, añadiendo grafito mezclado con clorato de potasio en una solución de ácido nítrico y sulfúrico. Presenta los mismos inconvenientes de largos tiempos de reacción con condiciones térmicas complejas (una semana a temperatura de 0°C), además de presentar peligrosas explosiones. Esto último lo comentaba Hummers [58] en su artículo donde presentaba el método que lleva su nombre.

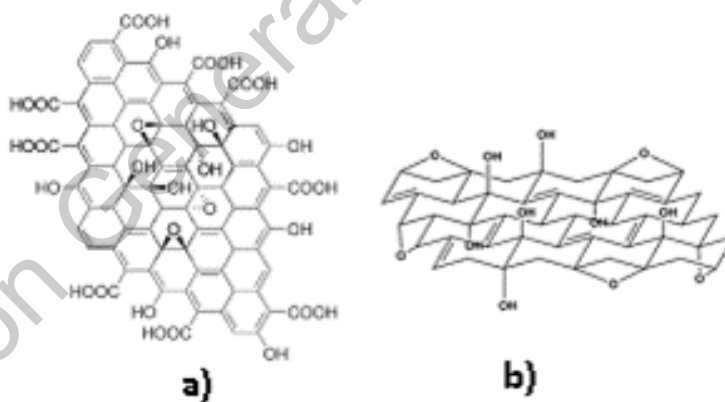


Figura 15. Estructuras propuestas para el óxido de grafeno: a) Foster y Lerf. b) Estructura de Lerf-Klinovskij. c) Fórmula de Ruess. Adaptado de [48].

La reacción en este procedimiento ocurre de manera más rápida en comparación con los métodos anteriores, es menos exotérmica y por ende la temperatura es más

controlable, aunque sigue presentando liberación de gases tóxicos. Por sus ventajas, el método de Hummers es de los más utilizados en la actualidad. Sustituye el ácido nítrico por una solución de nitrato de sodio en ácido sulfúrico, e intercambia el clorato de potasio por permanganato de potasio como oxidante. Este mismo método fue mejorado recientemente [59], cambiando la solución de nitrato de sodio en ácido sulfúrico por una mezcla 9:1 de ácido sulfúrico con ácido fosfórico, reduciendo la emisión de gases tóxicos y generando el OG con calidad igual o mejor que el desarrollado por el método de Hummers, y haciéndolo apto para escalamiento a nivel industrial. Un resumen muy completo de las propiedades fisicoquímicas y caracterizaciones instrumentales diversas del óxido de grafeno obtenidas por este método (Espectroscopia infrarroja, UV-Vis y Raman, análisis termogravimétricos y microscopía de fuerza atómica) fueron presentados en 2017 por [60]. Recientemente ha mostrado éxito también como dopante para capas transportadoras inorgánicas [49], [61], y en la Tabla 4 se observan algunos ejemplos de aplicaciones de óxido de grafeno en polímeros semiconductores, así como los efectos que mostró.

Tabla 4. Adición de óxido de grafeno a polímeros semiconductores.

Material	Efecto en el dispositivo	Referencia
P3HT (con OG funcionalizado)	Incremento en eficiencias del 1.1%	[21], [62]
Polianilina	Aplicaciones capacitivas: Incremento de conductividad y estabilidad	[63]
PEDOT:PSS (como capa transportadora y como electrodo).	Incremento en eficiencia y estabilidad en celdas solares	[64]–[66]
P3HT	Incremento en eficiencia y estabilidad	[67]–[69]

3. Objetivos

3.1. General

Desarrollar una celda solar orgánica híbrida: FTO/TiO₂/PCB₇₁M:PTB7:OG/Metal y determinar la influencia de las nanoláminas de óxido de grafeno en las propiedades eléctricas y fotovoltaicas.

3.2. Particulares

- Obtener nano láminas de óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado y su caracterización.
- Realizar mezclas en diferentes proporciones de este material con el polímero PTB7, evaluando el cambio en las propiedades del polímero mediante la caracterización óptica y eléctrica.
- Obtener la celda solar orgánica híbrida tipo FTO/TiO₂/PC₇₁BM:PTB7:GO/MoO₃/Ag
- Evaluar el efecto de las nanoláminas en el dispositivo mediante técnicas de caracterización eléctrica como curva I-V.

4. Metodología

La metodología a desarrollar se presenta en la Tabla 5, y se profundiza en los párrafos posteriores.

Tabla 5. Resumen de métodos y técnicas.

Metodología	Técnica
Obtención de nanoláminas de OG	Método de Hummers mejorado
Funcionalizar el OG con los polímeros P3HT y PTB7 para mejorar la solubilidad en solventes compatibles con el PTB7 y PC ₇₁ BM	Mezcla ternaria de solventes y evaporación
Mezclar el P-OG con el polímero PTB7 en diferentes proporciones y depositar películas con espesor del orden de nanómetros	Técnica de Spin couter
Evaluar las propiedades morfológicas, estructurales y eléctricas de las películas formadas	Efecto Hall, medición de resistividad por cuatro puntas, Difracción de Rayos-X, Espectroscopia UV-VIS y Raman
Desarrollo de la celda FTO/TiO ₂ /PC ₇₁ BM:PTB7:OG/ MoO _x /Ag	Depósitos consecutivos mediante técnicas físicas (spin couter para TiO ₂ , PC ₇₁ BM y PTB7:OG, evaporación térmica al vacío para los ánodos)
Caracterización del dispositivo desarrollado	Caracterización eléctrica mediante Curva I-V

4.1 Síntesis del óxido de grafeno

La síntesis se realizó por medio del método de Hummers mejorado [53], [59], debido a que la reacción por este método se desarrolla en menos tiempo, y no es tan exotérmica como los métodos de Hummers original y modificado, y el OG obtenido presenta grados de oxidación aceptables para aplicaciones de absorción, fotocatalisis y dispositivos optoelectrónicos [59], [60], [70], [71]. Los insumos

necesarios se observan en la Tabla 6. Todos los reactivos presentaron grado reactivo, y la síntesis se desarrolló en campana de extracción.

Tabla 6.-Reactivos y equipo para síntesis de Hummers mejorada.

Reactivos	Cantidad	Equipo
Grafito en polvo	2 g	Placa de agitación y calentamiento
Ácido sulfúrico	360 mL	Matraz Erlenmeyer de 1 L
Ácido fosfórico	40 mL	Balanza analítica
Permanganato de potasio	18 g	Vasos de precipitado
Peróxido de hidrógeno	15 mL	Probeta de 300 mL

El diagrama de flujo del procedimiento del método de Hummers mejorado se presenta en la Figura 16.

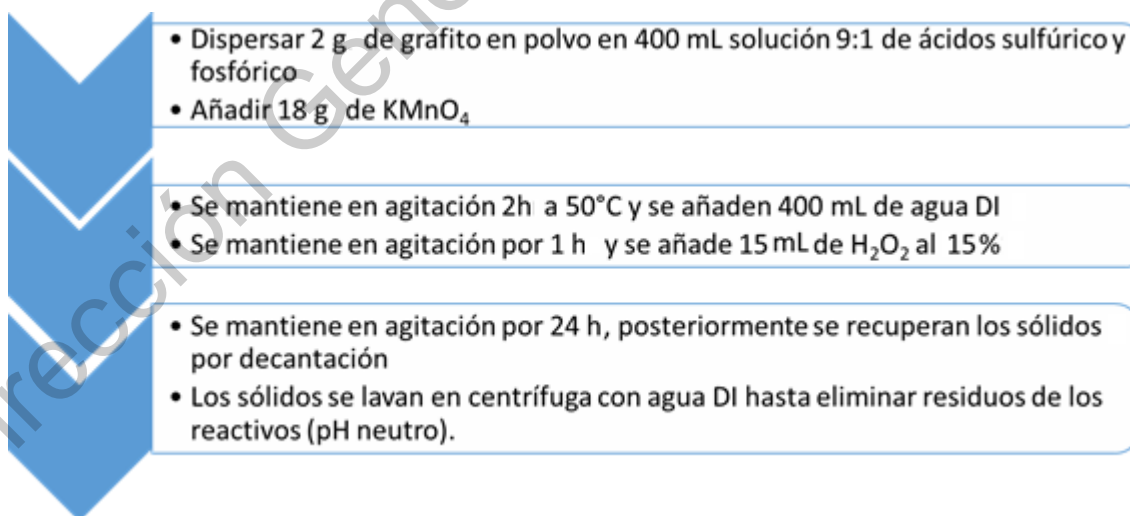


Figura 16. Diagrama de flujo de la síntesis por el método de Hummers mejorado.

Una vez lavados los sólidos, se secaron durante 24 h a una temperatura aproximada de 70°C. Los sólidos se pulverizaron con mortero y pistilo de ágata y se procedió a exfoliarlos mediante tratamiento sónico en dispersiones acuosas.

Para comprobar el éxito de la síntesis, el material obtenido se analizó mediante las técnicas instrumentales de espectroscopia UV-Visible, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de transmisión, y esta misma de alta resolución.

4.2. Funcionalización del OG con polímero

Para la funcionalización del óxido de grafeno se utilizan los siguientes solventes. El orto-diclorobenceno y el clorobenceno son solventes orgánicos apolares, que en este proyecto se utilizan como medios de transporte y mezclado del polímero semiconductor donador de electrones (PTB7) con el derivado de fullereno aceptor (PC₇₀BM). Para los propósitos de esta investigación, fué necesario dispersar concentraciones en el orden de 10mg/mL de OG en DCB y CB que resulten estables. Sin embargo, el OG es altamente insoluble en DCB y en CB (1.91 y 1.62 µg/mL, respectivamente [72]). Para incrementar la dispersión del OG en DCB, diversos autores sugieren modificar la estructura química, funcionalizándolo [73]–[75] o reduciéndolo [43], [72], [76]. Otra estrategia revisada en la literatura consiste en utilizar las interacciones electrostáticas del OG con compuestos que mejoran la compatibilidad del material con el solvente. En particular, el método propuesto por el equipo de Zheng [77] para integrar OG al polímero semiconductor P3HT permite dispersar 10 mg/mL de OG sin modificar la estructura química del material, añadiendo P3HT y utilizando una mezcla de tres solventes y la posterior separación por evaporación. Este método, debido a su simplicidad y a que las dispersiones obtenidas presentan alta estabilidad, se eligió para integrar el OG al DCB. Posteriormente, se modificó esta metodología, sustituyendo el orto-diclorobenceno por clorobenceno, y el P3HT por PTB7. El óxido de grafeno utilizado es el obtenido con la síntesis de Hummers mejorada, y los demás insumos, enlistados en la Tabla 7, son de grado reactivo. El diagrama de flujo de este procedimiento se muestra en la Figura 17. Para comprobar la integración del P3HT y del PTB7 en las láminas de

óxido de grafeno se realizó caracterización estructural y morfológica en películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio.

Tabla 7. Insumos para la funcionalización del OG con polímeros.

Reactivos	Cantidad	Equipo
Óxido de grafeno	10 mg	Viales con tapa
P3HT	2 mg	Vasos de precipitado
PTB7	2 mg	Balanza analítica
Agua desionizada	1 mL	Agitadores magnéticos
Etanol anhidro	9 mL	Baño ultrasónico
Orto-diclorobenceno	3 mL	Placa de calentamiento y agitación
Clorobenceno	3 mL	Baño de aceite y soportes

Como caracterización estructural se realizó espectroscopia Raman, y para evaluar su morfología se realizó microscopía electrónica de transmisión y esta misma, de alta resolución.

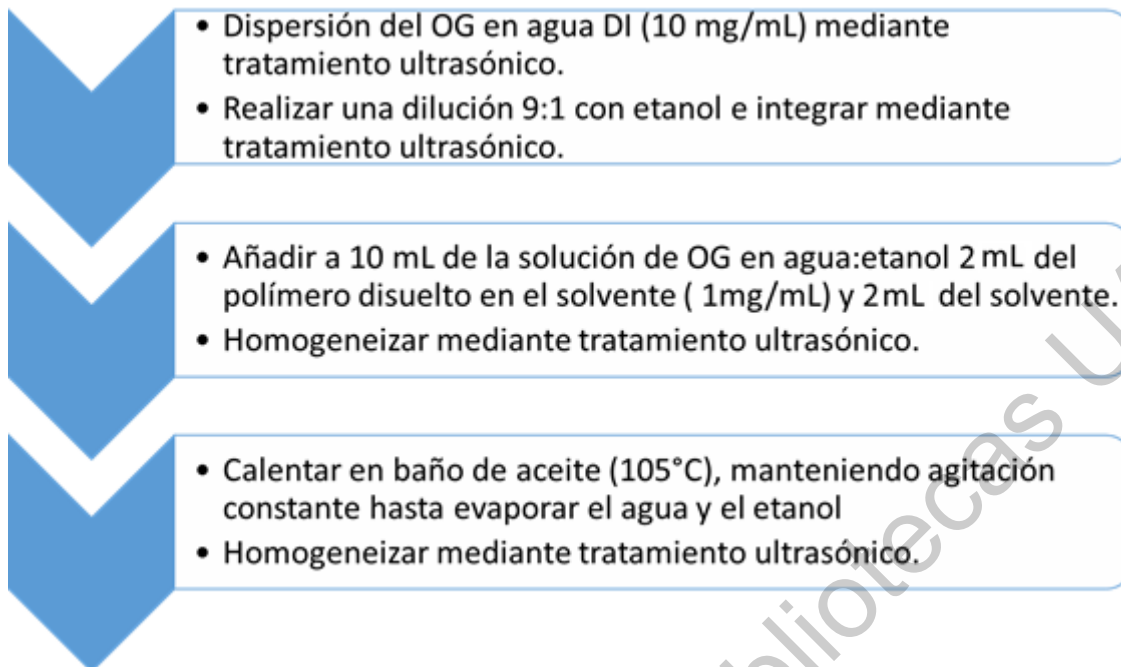


Figura 17. Diagrama de flujo del proceso de funcionalización del OG con polímero.

4.3. Adición del P-OG a películas de PTB7 y a la capa activa de la celda

Con el fin de evaluar el cambio en las propiedades ópticas y morfológicas, se realizaron mezclas en proporción de 0.5 %, 1 %, 1.5 % y 2 % del polímero PTB7 (relación PTB7:P-OG) con las soluciones de óxido de grafeno funcionalizado con P3HT obtenidas utilizando diclorobenceno como solvente, y se depositaron películas delgadas con las mezclas mediante la técnica de spin coater sobre sustratos de vidrio de 25mmx32.5mm. Posteriormente a esto, se realizaron películas de PTB7:PC₇₁BM (relación 1:1.5) en las mismas condiciones que se utilizan al aplicarse como capa activa de la celda, con las misma proporciones de P3HT-OG y con diclorobenceno como solvente. Finalmente, se reprodujeron los experimentos anteriores que mejores propiedades ópticas mostraron, sustituyendo el P3HT-OG por PTB7-OG y el diclorobenceno por clorobenceno. En todos los casos, también se depositó una película sin P-OG como blanco. Estos procedimientos se realizaron en caja de guantes con flujo de nitrógeno grado cromatográfico, debido a que estos

materiales se degradan en presencia de oxígeno y humedad, disminuyendo sus propiedades fotovoltaicas.

Los sustratos de vidrio fueron lavados y sometidos a un ataque químico con ácido nítrico para modificar su morfología, permitiendo la fijación del material depositado. Este procedimiento muestra en la Figura 18. Los sustratos, una vez limpios, se pueden almacenar para su posterior uso en agua desionizada.

Para estos procedimientos, se requirieron los insumos presentados en la Tabla 8. Con excepción del P-OG, todos los demás insumos tienen grado reactivo.

La técnica de spin coater se puede traducir como depósito por centrifugación: un sustrato recubierto con la solución precursora es sometido a una gran fuerza centrífuga, para retirar la fase líquida y recubrir el sustrato con los sólidos dispersados en la solución. Esta técnica presenta la ventaja de formar películas muy homogéneas, es de operación simple y se pueden manipular muchas variables: La velocidad angular, el tiempo de giro, el volumen de la solución a depositar y la forma de añadirla al sustrato. El diagrama de flujo se del proceso de depósito se presenta en la Figura 19. Todos los materiales deben de estar dentro de la caja de guantes antes de comenzar la dilución de los materiales a depositar y antes de comenzar el depósito. La caja de guantes se selló, y le hace circular nitrógeno para desplazar el gas atmosférico presente dentro de la caja.

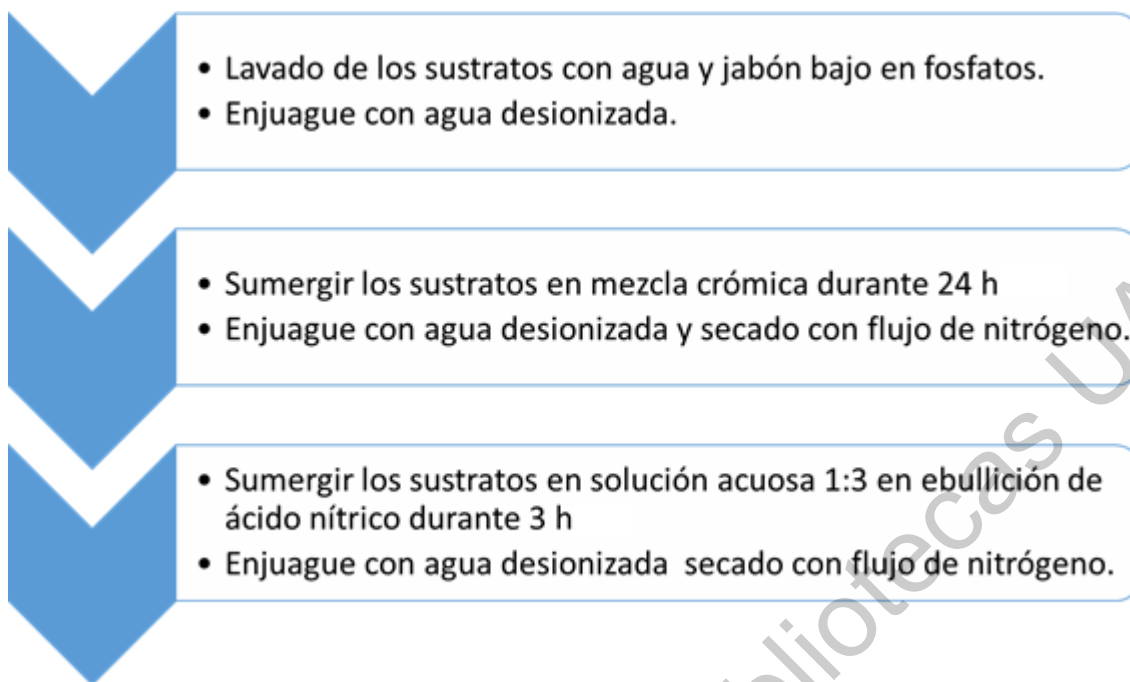


Figura 18. Procedimiento de lavado y ataque químico de sustratos de vidrio.

Tabla 8. Insumos para depósito de películas delgadas por spin coater.

Reactivos	Cantidad	Equipo
Solución óxido de grafeno-P3HT	variable	Viales con tapa
Solución óxido de grafeno-PTB7	variable	Vasos de precipitado
PTB7	variable	Balanza analítica
PC ₇₁ BM	15 mg	Agitadores magnéticos
Orto-diclorobenceno	1 mL	Placa de calentamiento y agitación
Clorobenceno	1 mL	Micropipeta de volumen variable
1-8-Diiodo octano	0.03 mL	

Esta cuenta con una bomba con recirculación con perlas de sílica para absorber la humedad residual, la cual se activa una vez que se ha hecho circular nitrógeno por 15 minutos. Se debe de trabajar con humedad relativa dentro de la caja de

guantes menor a 10%, debido a la degradación de los polímeros en presencia de agua. El volumen de depósito fue el mismo en todas las muestras: 125 μ L.

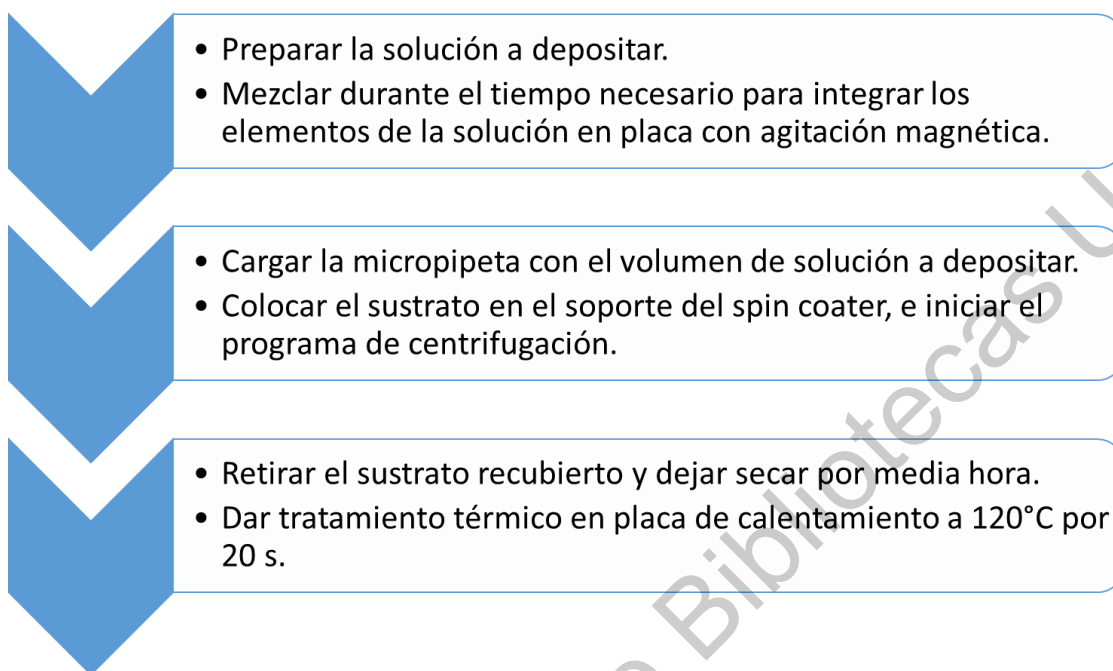


Figura 19. Diagrama general del proceso de depósito por spin coater.

El tiempo de depósito fue de 40 s, y la velocidad angular en todos los depósitos fue de 900 RPM. El recubrimiento de la solución fue realizado cubriendo la superficie del sustrato sin tocarla con la punta de la micropipeta, utilizándola como “pincel”. Esto se realizó con el sustrato fijado en el spin coater, con este detenido. Una vez recubierto el sustrato, se realiza con la centrifugación.

Las soluciones con PTB7 se realizaron con concentración de 25 mg/mL, utilizando como solventes primero orto-diclorobenceno y posteriormente clorobenceno. La adición tanto del P3HT-OG como del PTB7-OG se realizó añadiendo la solución antes preparada, de concentración 10 mg/mL en proporción al óxido de grafeno dispersado. Se añadieron volúmenes de la solución en proporción con el PTB7 a disolver, y se completó el volumen de la solución con el solvente necesario. Las soluciones con di-clorobenceno se agitaron durante 3 horas, mientras que las de

clorobenceno esto se realizó en 2 horas. En el caso de las soluciones con PTB7:PC₇₁BM, al tener una relación en peso de 1:1.5, la concentración de las soluciones también fue de 25 mg/mL (10mg de PTB7, 15 mg de PC₇₁BM) con respecto a los sólidos a dispersar. En estos casos, la solución se preparó primero añadiendo el PTB7 al solvente y agitando en placa magnética durante 1 hora. Posteriormente, se añade el PC₇₁BM y tanto volumen de 1-8-diiodo octano como 3% del volumen del solvente, así como el volumen necesario de la solución con P-OG manteniéndose posteriormente en agitación por toda la noche en el caso de las soluciones con orto-diclorobenceno y dos horas en las disueltas en clorobenceno. Posterior a esto, se realizan los depósitos como se marca en el diagrama de la Figura 19.

Las películas obtenidas se caracterizaron por medio de espectroscopia Uv-Vis para analizar sus propiedades ópticas, y sus propiedades estructurales mediante espectroscopia Raman.

4.4. Depósito de la celda solar de estructura

FTO/TiO₂/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag, y adición de OG a la capa activa

La celda utilizada en este trabajo fue desarrollada en configuración superestrato, con estructura de celda BHJ invertida. El diagrama general de los depósitos consecutivos se observa en la Figura 20. En este tipo de estructura, la ETL se ubica entre el cátodo y la capa activa, mientras que la HTL entre la esta última y el ánodo.

El producto final de este procedimiento es un sustrato de 35x35 mm aproximadamente, con 16 celdas circulares con área de 38.5 mm². El depósito de cada capa de la celda se detalla a continuación. Una vez finalizada la celda, se procedió a caracterizarla mediante la curva I-V en el simulador solar.

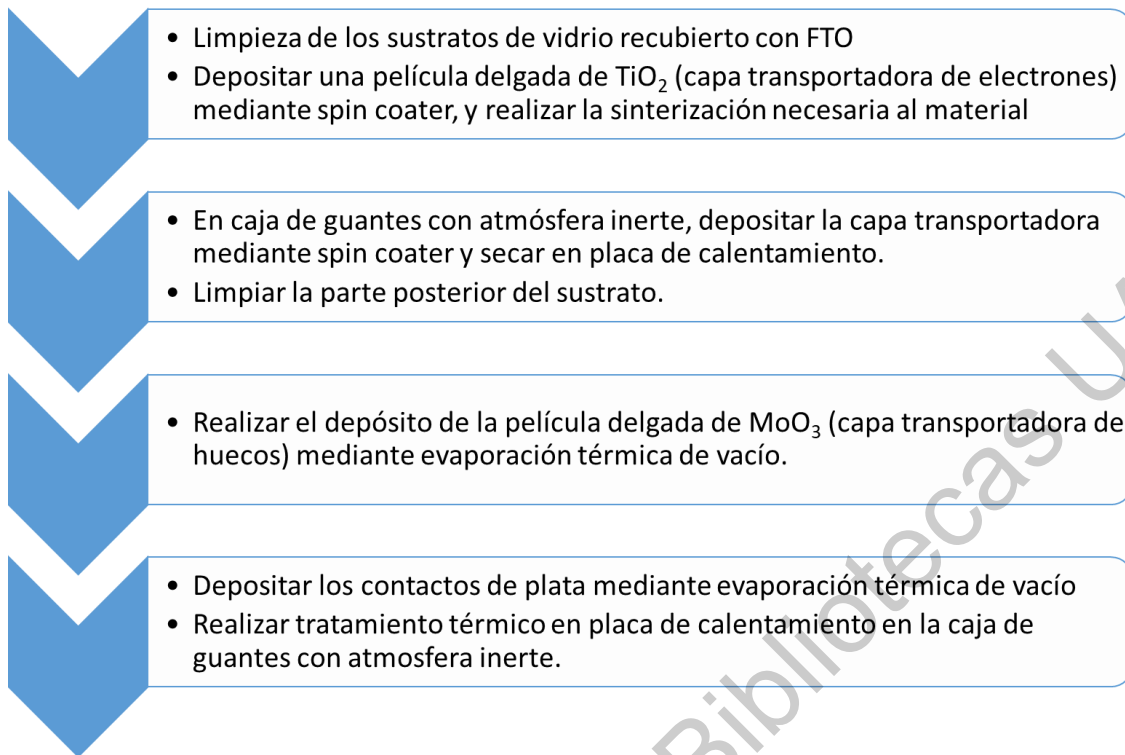


Figura 20. Diagrama de fabricación y depósitos consecutivos de películas para la celda a desarrollar.

4.4.1. Cátodo

Esta parte de la celda solar se contiene tanto al sustrato de vidrio como al contacto eléctrico positivo al que fluyen los electrones. Regularmente, se utiliza como cátodo un óxido conductor transparente con baja función de trabajo, que el caso de este proyecto es FTO. El diagrama del proceso de preparación se observa en la Figura 21. Se partió de cuadros de vidrio de 300x300 mm con espesor de 3 mm, con un recubrimiento de FTO de 500 nm con resistencia de cuadro de 25-30 Ω/\square , de los cuales se cortaron cuadros de 35x35 mm.

El corte fue realizado por el lado sin FTO, y una vez lavados pueden almacenarse para uso posterior en frascos cerrados inmersos en metanol, secándose con flujo de nitrógeno antes de cada uso.

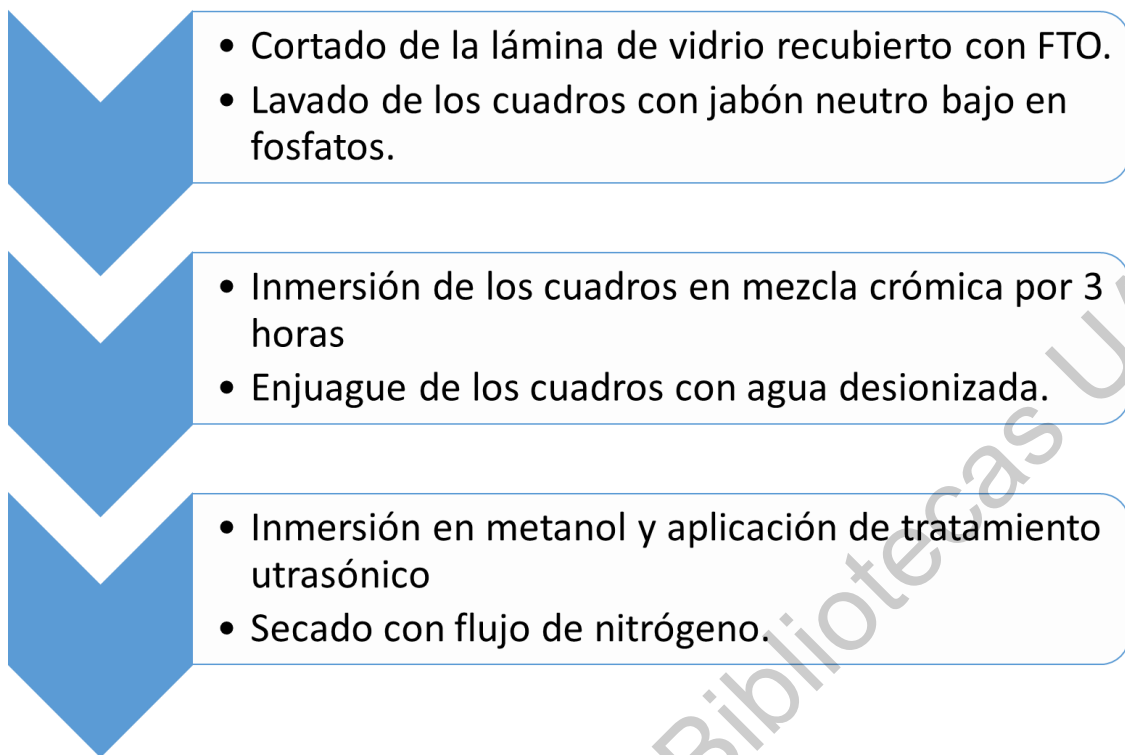


Figura 21. Diagrama de la preparación de los sustratos catódicos.

4.4.2. Capa transportadora de electrones

Como capa transportadora de electrones se utilizan materiales semiconductores tipo n, en este caso, se utilizó TiO_2 . En este tipo de celda, este material cumple varias funciones: evita el contacto entre la capa activa y el cátodo, previniendo difusión entre los materiales y el envenenamiento de la capa activa; al tener un ancho de banda prohibido de 3.2 eV, impide el paso de luz ultravioleta hacia la capa activa, la cual al ser polimérica es degradada por esta región del espectro electromagnético; servir de superficie mesoporosa para mejorar el contacto de la capa activa; y su principal función, bloquear el paso de huecos hacia el cátodo y prevenir el retorno de los electrones del cátodo a la capa activa, evitando la recombinación de los portadores de carga e incrementar de este modo la eficiencia de la celda. Se utilizó como técnica de depósito spin coater, realizándose el depósito en atmosfera abierta. El diagrama general del proceso se observa en la Figura 22.

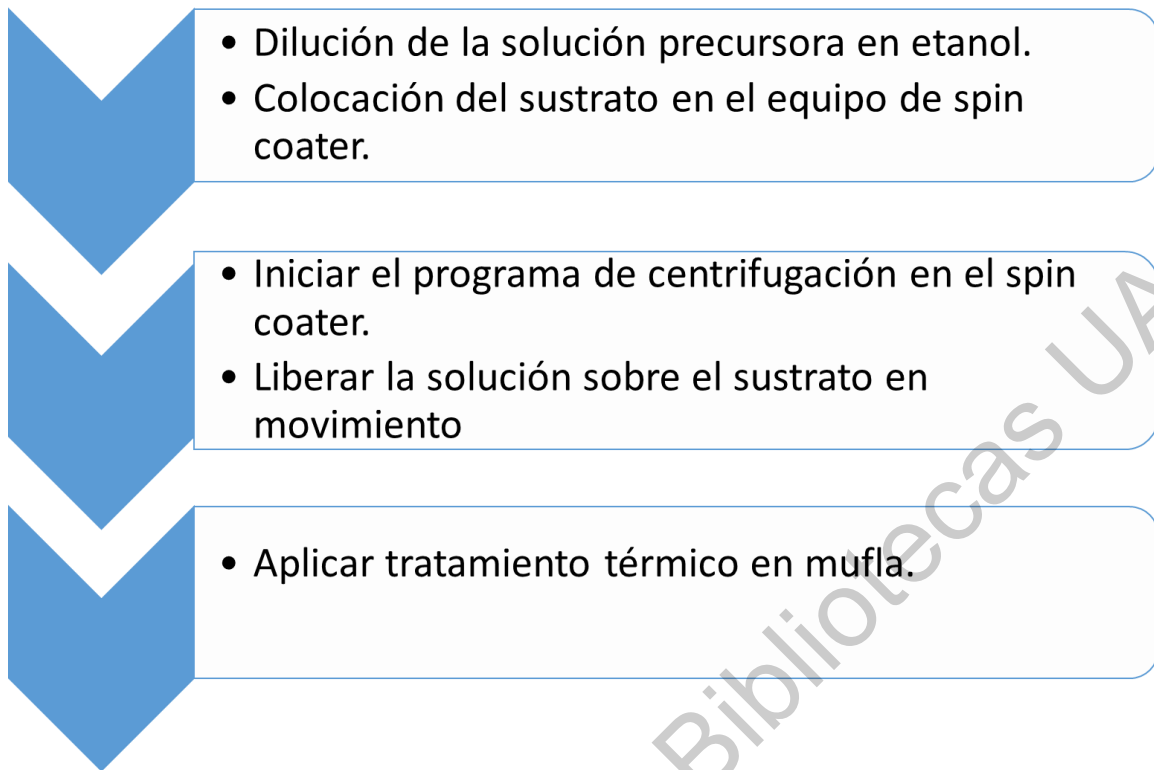


Figura 22. Diagrama general del depósito de TiO_2 .

El procedimiento de la solución precursora está basado en la metodología desarrollada por el equipo encabezado por Mayén-Hernández [78] por sol-gel, la cual consiste en la hidrólisis del alcóxido catalizada por un ácido en atmósfera de nitrógeno. En este caso, el alcóxido en cuestión es isopropóxido de titanio, y el ácido utilizado fue el fluorhídrico. Ambos son diluidos en etanol anhidro, en dos soluciones separadas, para posteriormente añadir la solución de isopropóxido lentamente a la solución ácida, agitándose de manera manual. La solución obtenida es estable a atmosfera ambiental, y para los propósitos de este trabajo es diluida 1:10 en etanol con el fin de depositar una capa delgada, del orden de 10 nm. Antes de realizar el depósito, se recubrió con cinta una región de 5 a 7 mm del borde del cuadro, con el fin de tener acceso al contacto catódico con fines de caracterización. Las condiciones de depósito en el spin coater son: 4500 RPM como velocidad angular, 45 μL de volumen de solución a depositar, y 30 segundos de centrifugación. El depósito se realizó una vez que el sustrato había alcanzado la velocidad angular

necesaria, con la micropipeta a 90°, a unos centímetros sobre del sustrato en el spin coater. Una vez realizado el depósito, se retira la cinta aplicada en el borde y se realiza el tratamiento térmico en mufla, primero por una hora a 200°C para eliminar los restos del solvente, y después 3 horas a 450°C para modificar la estructura cristalina del material y obtener la fase anatasa, la cual tiene las propiedades ópticas y eléctricas deseadas para este proyecto.

4.4.3. Capa activa de la celda

Esta es la capa principal de la celda solar, donde el fenómeno fotovoltaico se desarrolla. En el caso de este proyecto, la capa activa tiene la configuración BHJ, la cual consiste en una red tridimensional donde el material tipo P está rodeado en todos los planos de moléculas de material tipo N. En la práctica, esto se logra al mezclar ambos materiales en un solvente o mezcla de solventes, y mantenerse en agitación constante hasta el momento del depósito.

En el presente trabajo, se utilizó como material tipo P al polímero PTB7, y como material tipo N al derivado del fullereno PC₇₁BM. El procedimiento para el depósito de esta capa es el mismo que el visto en el apartado 0 para el depósito de la solución 1:1.5 de PTB7:PC₇₁BM de concentración 25mg/mL, con la diferencia de que aquí los sustratos utilizados fueron los cuadros de vidrio con FTO y recubiertos con TiO₂. Para este depósito, se volvió a proteger con cinta el borde de FTO sin recubrimiento. Una vez terminado el tratamiento de secado, se dejaron enfriar los sustratos, y se limpian los restos del pegamento del spin coater y de la cinta con cloroformo. En el caso de la celda, únicamente se aplicó la capa con 2% de PTB7-OG. Se almacenaron los cuadros con depósitos en bolsa de sellado hermético dentro de la caja de guantes, con el fin de proteger lo más posible la capa activa de las condiciones ambientales, pues es necesario llevar el sustrato al exterior de la caja de guantes para continuar el desarrollo de la celda.

4.4.4. Capa transportadora de huecos

De manera similar a la ETL, se utiliza en esta capa una película delgada de un semiconductor tipo p, con el fin de bloquear el paso de los electrones hacia el ánodo y la recombinación de los huecos, además de sellar parcialmente la capa activa para evitar el contacto con el ambiente exterior, y evitar la difusión de los materiales del ánodo con la capa activa. En este trabajo, se utilizó como capa transportadora de huecos MoO_3 , el cual es depositado mediante la técnica de evaporación al vacío.

El equipo para esta operación cuenta con una cámara hermética en la que se puede alcanzar una presión de vacío de hasta 10^{-6} mbar mediante dos bombas, una de paletas o mecánica y otra turbomolecular, las cuales están acopladas a la cámara. Dentro de la misma se tienen cuatro postes conectados a electrodos, en los cuales se coloca una chalupa con el material a depositar. Sobre los postes, se tiene un portasustratos al cual se le puede modificar la altura a la cual el sustrato se posiciona.

El proceso de depósito se muestra en la Figura 23. Como se puede inferir, en este sistema las variables son la presión de la cámara, la cantidad del material a depositar, el tiempo de depósito y la altura a la que se coloca el sustrato.

En el caso de la capa transportadora de huecos, la presión de vacío de la cámara fue de ser 1×10^{-5} mbar, y se utilizaron 30 mg de MoO_3 sobre una chalupa de molibdeno. El portasustratos se colocó 20 cm por encima de la chalupa, con 4 sustratos por depósito. A los sustratos se les recubrió nuevamente con cinta en el borde, para proteger la zona de FTO sin depósito. Una vez alcanzada la presión de vacío necesaria, se hizo circular 120 A de corriente eléctrica por la chalupa, iniciando primero en 40 A e incrementando 20 A cada 30 s. El tiempo de evaporación fue de 9 min. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar el sustrato por 15 min, tras lo cual se inyectó aire mediante un compresor acoplado al evaporador para romper el vacío y poder sacar el sacar el portasustratos.

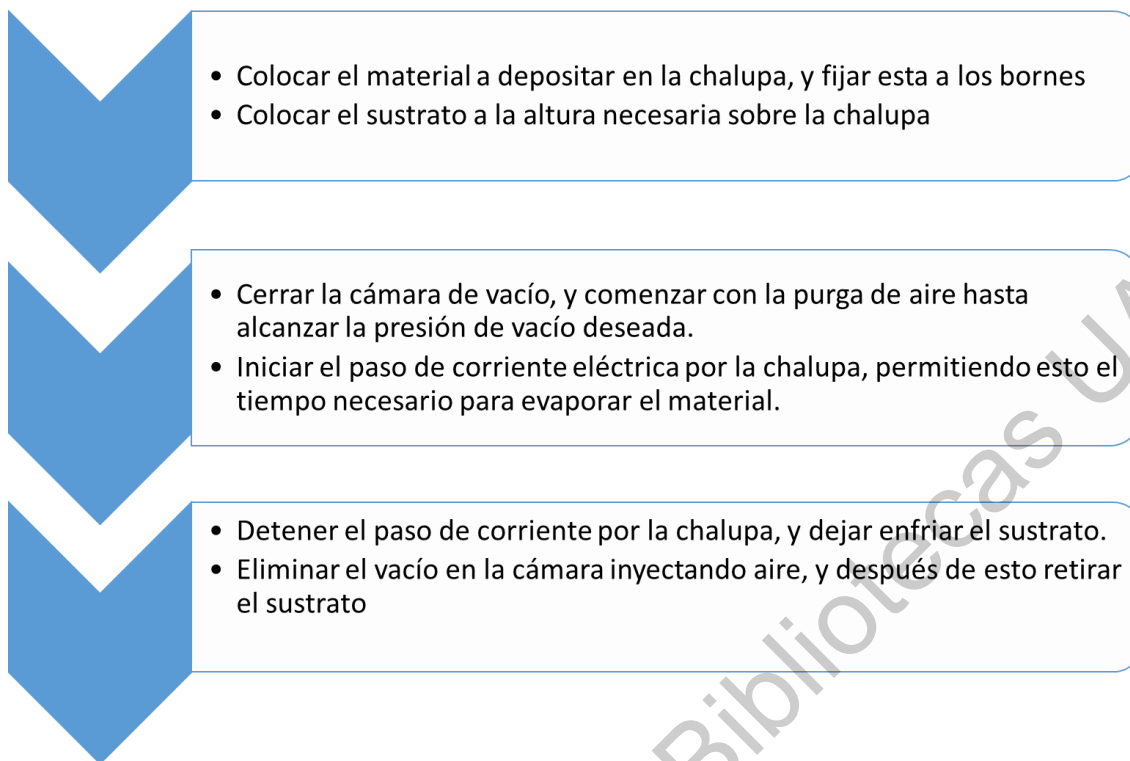


Figura 23. Diagrama general de depósito de películas en el equipo de evaporación al vacío.

4.4.5. Ánodo metálico y tratamiento térmico a la celda

El electrodo anódico, al cual fluyen los huecos tras la disociación del excitón en la capa activa, debe ser metálico y de baja función de trabajo, y debe de formar un contacto óhmico con la ETL. En este trabajo se utilizó como ánodo plata, la cual se depositó mediante evaporación al vacío. El diagrama del proceso es el mismo que en la Figura 23. Antes de colocar los vidrios depositados en el portasustratos, se les coloca a los sustratos una máscara metálica, con círculos de 7 mm de diámetro, con el fin de limitar el depósito de la plata a esta área. En este caso, se depositaron en cada corrida 150 mg de plata, colocados en una chalupa de molibdeno. La presión de vacío fue de 10^{-5} mbar, y la corriente aplicada a la chalupa fueron 120 A, iniciando con 40 A e incrementando 20 A cada 30 s hasta alcanzar la corriente deseada. Se mantiene esta corriente durante 9 min para evaporar toda la plata, tras lo cual se detiene el paso de corriente y se deja enfriando el sustrato durante 15 min. Posterior

a esto, se inyecta aire a través del compresor para romper el vacío dentro de la cámara.

Una vez retirados los sustratos del evaporador de vacío, se procedió a darle tratamiento a las celdas. Este se realiza con el fin de incrementar el contacto interracial entre las capas de la celda, y debe de realizarse en atmosfera inerte para no afectar a la capa activa. Por ello, se realizó dentro de la caja de guantes con atmosfera de nitrógeno grado cromatográfico. El tratamiento térmico consistió en colocar la celda, ya terminada, sobre una placa de calentamiento a 145 °C durante 5 min. Después de este tiempo, se retira el sustrato de la placa y se deja enfriar dentro de la caja de guantes, para almacenarse en bolsas herméticas antes de sacarlas a la atmosfera exterior. Una vez finalizado esto, se procedió a medir la curva I-V de la celda, con el fin de caracterizar su desempeño.

Dirección General de Bibliotecas UJQ

5. Resultados y discusión

En este apartado se abordarán los resultados de este trabajo de investigación, y se contrastarán con lo visto en la literatura. Primeramente, se analizarán los resultados de las caracterizaciones de los materiales sintetizados. Estas caracterizaciones fueron de naturaleza óptica, estructural y morfológica. En el caso del óxido de grafeno, se realizaron para evaluar la correcta síntesis del material, y confirmar que las propiedades del mismo sean útiles para este proyecto. En el caso del óxido de grafeno funcionalizado con polímero, estas se realizaron con el fin de evaluar el cambio en las características del material. Posteriormente, se caracterizó el cambio en las propiedades ópticas y estructurales en las películas delgadas de PTB7 y PTB7:PC₇₁BM (1:1.5) al añadir el óxido de grafeno funcionalizado con los distintos polímeros utilizados. Finalmente, se revisa la caracterización de las celdas solares formadas, para evaluar los efectos de las nanoláminas en la eficiencia de la celda.

5.1. Caracterización del óxido de grafeno

Para la síntesis del óxido de grafeno, se utilizó como reactivo base grafito en polvo. Este material tiene estructura cristalina hexagonal, con átomos con hibridación sp^2 , con 3 enlaces covalentes que los unen a otros átomos de carbono en el mismo plano (a 120° de separación), lo que hace que tenga la estructura hexagonal, además de un orbital π perpendicular a este. Las interacciones de estos orbitales, junto con las fuerzas de Van der Waals presentes realizan la unión entre cada capa. Esta estructura hace posible romper el grafito en capas, pues los enlaces covalentes son mucho más fuertes y difíciles de romper que las interacciones entre los orbitales π y las fuerzas de Van der Waals. Durante la síntesis, el medio ácido permite la separación entre las capas (incremento de la distancia interplanar), lo que permite el ataque oxidativo del permanganato de potasio y del peróxido de hidrógeno a los orbitales π entre las capas del grafito, junto con la inserción de estos grupos entre las capas del grafito. Esto se observó durante la síntesis mediante el cambio de coloración (de un color negro azulado hacia uno café) y la liberación de calor por parte de la solución durante la síntesis. Durante el ataque oxidativo, iones hidroxilo

y otros grupos funcionales forman enlaces con los orbitales π libres, además de también formar enlaces con algunos átomos de carbono de los bordes y dentro del plano de los átomos de los carbonos hexagonales. Esto tiene dos consecuencias a nivel estructural: El incremento de la distancia interplanar en el plano perpendicular al de los enlaces C-C, y la aparición de imperfecciones en el plano de los átomos de carbono en forma hexagonal. Este cambio en la estructura del material favorece también la aparición de dobles enlaces entre los carbonos del plano C-C. A este punto, se tiene lo que Brodie describió [57] como óxido grafítico el cual a diferencia del grafito es altamente hidrofílico. Debido a la distancia interplanar, mayor en el óxido grafítico en comparación con la del grafito, y la presencia de grupos con oxígeno (hidroxilo, epoxilo, alcoxilo, cetona, etc.) de manera irregular entre los planos vuelve susceptible al material, al disolverse en un solvente polar tal como lo son el agua, el metanol y el etanol, a ser exfoliado mediante ondas ultrasónicas, teniéndose como resultado nanoláminas de una capa o unas pocas capas de espesor. Este cambio estructural, de celdas hexagonales a capas de uno o pocos átomos de espesor con imperfecciones en el plano, provoca además cambios en las propiedades ópticas, lo cual permite que las comprobar el éxito de la síntesis, al comparar caracterizaciones del grafito base y del óxido de grafeno. En este apartado, se tomarán caracterizaciones del grafito de la literatura.

Una vez obtenidos los polvos, estos se caracterizaron ópticamente mediante espectroscopia UV-Vis en disolución acuosa; la caracterización estructural fue realizada mediante espectroscopia Raman, difracción de Rayos X y termogravimetría analítica y diferencial; y la caracterización morfológica fue realizada mediante microscopía electrónica de transmisión.

5.1.1. Espectroscopia UV-Vis

La caracterización óptica fue realizada en un espectrofotómetro Uv-Vis marca Thermoscientific modelo Genesys 10S. El OG fue dispersado en agua DI a una concentración del 1% en relación masa/volumen, colocándose en celdas de cuarzo y utilizando como blanco agua DI. El espectro de absorbancia obtenido es mostrado

en la Figura 24. En este se observa una banda de absorción ubicada a 230nm, correspondientes a las transiciones electrónicas de orbitales π a π^* de antienlace, correspondiente a la transición electrónica de orbitales n a π^* de antienlace, característicos de los pares de electrones no enlazantes en heteroátomos, como por ejemplo oxígeno, azufre, y nitrógeno, en moléculas de base orgánica. Lo anterior se puede observar en la Figura 24.

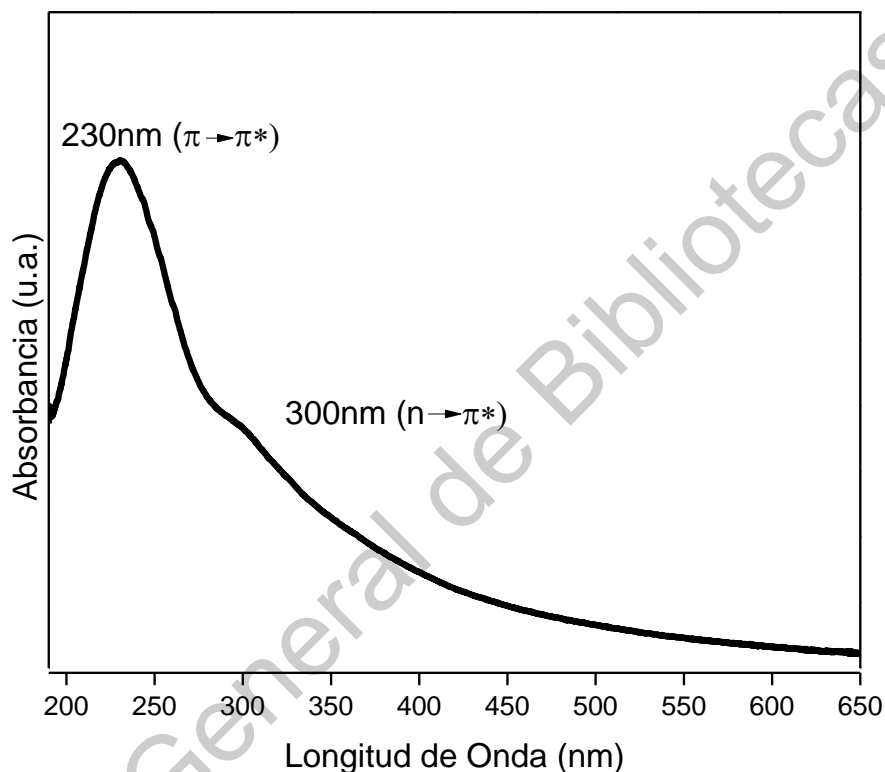


Figura 24. Espectro Uv-Vis del óxido de grafeno sintetizado.

De acuerdo con [59], [60], [70], este espectro es característico del OG, pues la banda de 230nm se relaciona con las regiones de hibridación sp^2 , es decir, los enlaces $C=C$ de la lámina de OG, mientras que el hombro observado a 300nm corresponde a la transición de los grupos funcionales con oxígeno (hidroxilo, carbonilo, éster, cetona, epoxilo, etc.). Es necesario validar esta información con

caracterizaciones estructurales, sin embargo, es útil como primera confirmación del éxito de la síntesis.

5.1.2. Espectroscopia Raman

Se realizó espectroscopia Raman en polvos exfoliados secos, con láser de energía de 465nm de longitud de onda, es decir, láser azul. Esto fue realizado en un espectrofotómetro Raman ThermoScientific modelo DXR2. El espectro Raman obtenido se muestra en la Figura 25, en el cual se observan los modos vibracionales de mayor intensidad en 1359 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} , además de otras a menor intensidad a 2716 cm^{-1} y 2785 cm^{-1} , los cuales son característicos del OG [70].

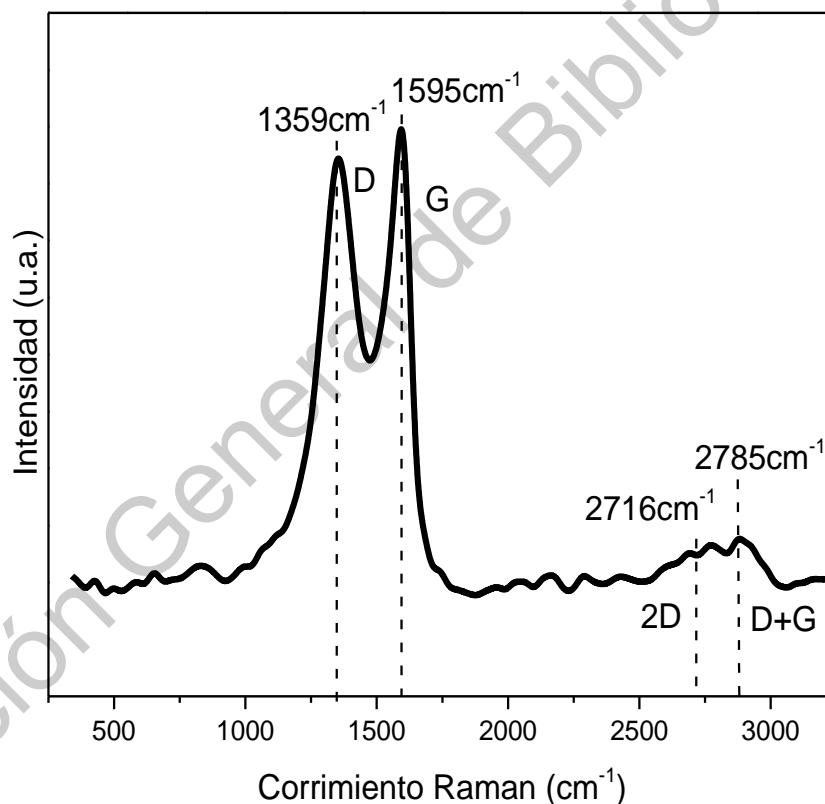


Figura 25. Espectro Raman del óxido de grafeno sintetizado.

La banda a 1359 cm^{-1} , denominada banda D ($1300\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$), corresponde al modo vibracional A_{g1} , relacionado con los defectos en la estructura cristalina en la

lámina de carbonos C=C, causados por los enlaces con grupos oxígeno en los planos superior e inferior, y en los bordes de la lámina, además de la rotura de enlaces C=C en la misma. Si la intensidad de esta banda es relacionada con la de la banda G (1550-1600 cm⁻¹), se puede estimar el grado de oxidación del material. La banda G es la ubicada en el espectro en 1595 cm⁻¹, y está relacionada con el modo vibracional E_{2g}, el cual es característico de la estructura cristalina del grafito[79], por lo cual es observado en todos los materiales derivados de este. Las bandas en 2716 cm⁻¹ y 2785 cm⁻¹ están relacionadas con las bandas 2D y D+G (encontradas en corrimientos mayores a 2700 cm⁻¹), y corresponden a modos de sobretono o doble resonancia, y es utilizada para evaluar el grado de apilamiento de las láminas de OG.

En este espectro se observan las bandas características del óxido de grafeno. La relación de las intensidades las bandas D y G ($I_{(D)}/I_{(G)}$), como se mencionó, es un indicativo del grado de oxidación del material. Con los datos del espectro de corrimiento Raman, se observa que esta relación es de 0.93, por lo cual se puede considerar el material altamente oxidado, sin embargo, es necesario realizar otras caracterizaciones para tener un dato más confiable. El modelo de Tuinstra y Koenig [80] relaciona este cociente con el tamaño promedio de regiones con hibridación sp², es decir, las zonas con enlaces C=C. Esta relación está expresada con la siguiente Ecuación 6:

$$L_a(nm) = [(2.4 * 10^{-10})(\lambda_i)^4] / \left(\frac{I_{(D)}}{I_{(G)}}\right) \quad \text{Ecuación 6}$$

donde L_a representa el tamaño promedio de las regiones con dominio sp² en nm y λ_i representa la longitud de onda del láser utilizado en la medición del espectro Raman, que, en este caso, al ser láser azul, tiene energía de 465 nm. De acuerdo con la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, el tamaño promedio de los dominios con hibridación sp² es de 10.43 nm, lo cual coincide muy bien con la bibliografía [70], [81]. También, debido a la relativamente baja intensidad de las

bandas por encima de los 2700 cm^{-1} , se puede considerar un bajo grado de apilamiento, pero de forma similar con el grado de oxidación, esta observación no es concluyente.

5.1.3. Difracción de rayos X

Posterior a la aplicación de estas técnicas, se realizó difracción de rayos X al polvo de grafito un difractómetro marca Rigaku modelo Miniflex, medido con radiación $\text{CuK}\alpha=1.54056\text{ \AA}$, con velocidad de $4^\circ/\text{min}$ e intervalos de 0.02° . El difractograma obtenido se muestra en la Figura 26, en el cual se observa la naturaleza cristalina de la muestra. En este se observan reflexiones de Bragg a $2\theta=13^\circ$ y 45° , que son correspondientes a los planos (200) y (100), respectivamente, y son característicos del OG [59], [82], [83]. En el caso exclusivo del óxido de grafeno, al ser un material nano-laminar no se puede hablar de tamaño de cristal al aplicar la ecuación de Scherrer-Debye o de Williamson-Hall. En cambio, la intensidad de la reflexión de Bragg relacionada al plano (200), al aplicar la ecuación de Scherrer-Debye, permite obtener el promedio de la altura de las capas apiladas, donde, en conjunto con el corrimiento de esta reflexión de Bragg a zonas de menor ángulo, permite establecer que la distancia interlamina del OG se ha incrementado con respecto a la del reactivo base (el grafito) [59], [60], [70].

En este caso, es de 7.3 nm . Al aplicar la ecuación de la ley de Bragg en esta reflexión, se calculó una distancia interplanar de 0.8 nm . Finalmente, Warren [84] propone un modelo para estimar el diámetro promedio de una lámina de un material bidimensional utilizando la reflexión de un plano de naturaleza $h k$, tal y como lo es el plano (100) ubicado en $2\theta=45^\circ$. Para este modelo en particular, se utilizó la ecuación de Scherrer-Debye, con una constante de forma $K=1.84$. En este material, se calculó que el tamaño promedio de las láminas es de $7.8\mu\text{m}$. Estos datos corresponden con distancias interplanares y tamaños promedio revisados en la bibliografía [60], [70], [73], [85], [86].

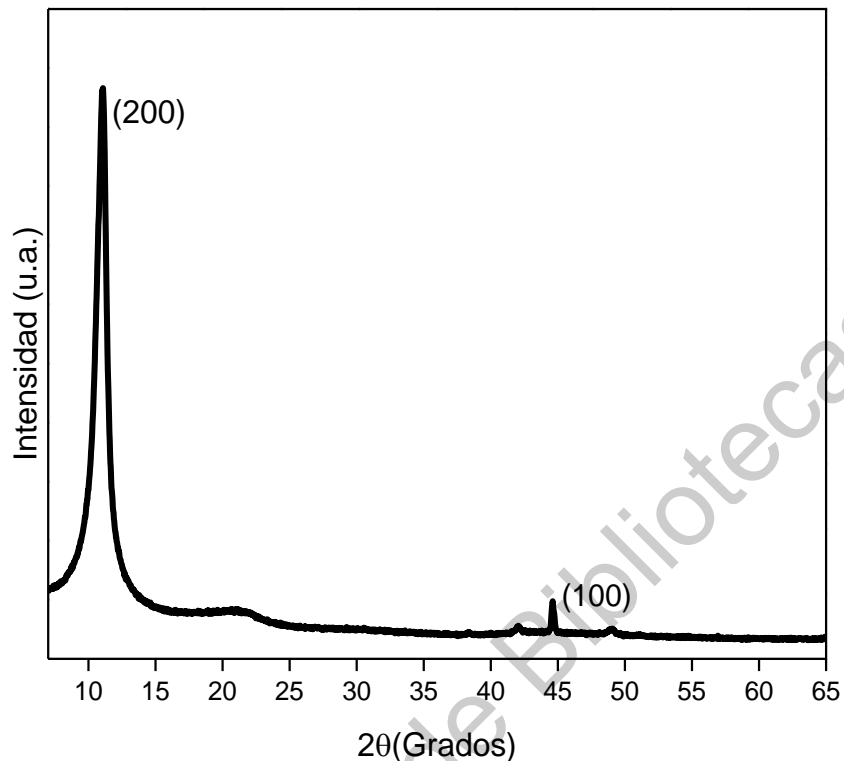


Figura 26. Difractograma de Rayos X del óxido de grafeno sintetizado.

5.1.4. Termogravimetría analítica y diferencial

Se realizaron análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial a muestras de óxido de grafeno y de grafito en un analizador termogravimétrico marca Mettler-Toledo modelo TGA/DSC 3+. Para el análisis, se utilizaron 5 mg de muestra de 25 a 1000 °C a una tasa de calentamiento de 15 °C/minuto, en atmósfera inerte de He con flujo de arrastre de 50mL/min. Los perfiles se muestran en la Figura 27, donde en el inciso a) se observa el análisis de pérdida de masa y el análisis diferencial y el inciso b) el análisis de pérdidas de masa porcentual a distintas temperaturas. En ambas gráficas se observa que el peso del grafito se mantiene relativamente constante, aunque la pendiente de la pérdida de este material se puede asociar a humedad en el material [87].

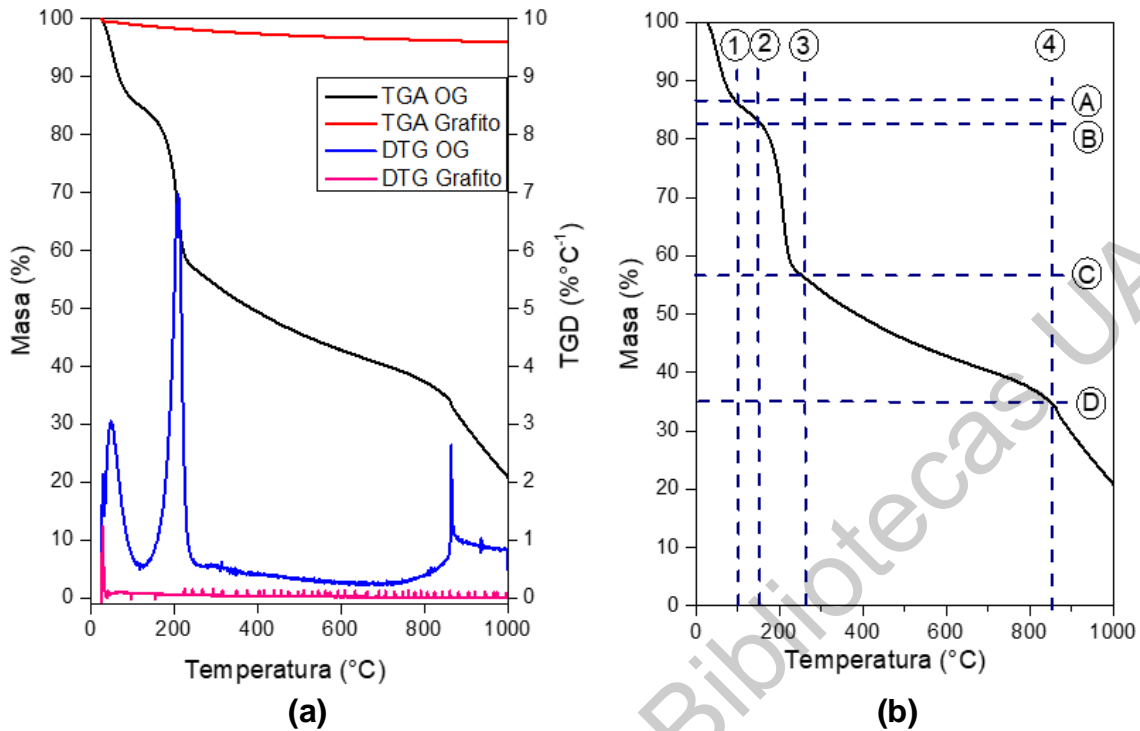


Figura 27. a) TGA y DTG del OG sintetizado y el grafito usado como reactivo.
b) Pérdidas de masa porcentual a distintas temperaturas del OG.

Esto también se observa en el inciso b), en el intervalo de 25 a 100°C. Posteriormente se observa una abrupta pérdida de masa, debido a la destrucción de los grupos térmicamente sensibles, como los hidroxilos y epoxilos. La literatura menciona que se observan pérdidas entre 200 y 260°C debido a destrucción de los grupos C-O restantes [60], [87], [88]. También la literatura sugiere que la destrucción del esqueleto de C=C se obtiene entre 500 y 600°C, lo cual se observa con el ligero cambio de pendiente en la Figura 22 b) a estas temperaturas, y se confirma con la caída entre 800 y 900°. Se puede calcular las pérdidas de masa porcentual mediante la siguiente Ecuación 7.:

$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100$$

Ecuación 7.

Sin embargo, no es necesario aplicar esta ecuación debido a que las pérdidas están realizadas de manera porcentual, es decir, no es necesario dividir entre la masa inicial, solo aplicar la resta $m_i - m_f$. En la Tabla 9 se observa un resumen de la información obtenida. De acuerdo a estos datos, el porcentaje de masa de grupos con oxígeno es de 66%, lo cual coincide con los datos estimados en la espectroscopia Raman: El óxido de grafeno muestra un alto grado de oxidación.

Tabla 9. Pérdidas de masa a distintos intervalos de temperatura.

Cuadrante en la gráfica de TGA	Intervalo de Temperatura (°C)	Masa perdida (%)	Grupo funcional asociado
A-1	25-100	13	Humedad
B-2	100-150	5	Aldehído, cetona
C-3	150-260	26	Ácido carboxílico, éster
D-4	260-840	22	Epoxilo
Pérdida total de masa:			66%

5.1.5. Microscopía electrónica de transmisión

Las muestras fueron preparadas diluyendo una solución de OG en agua hasta una concentración de 10 ppm, y fueron sometidas a tratamiento ultrasónico con el fin de dispersar el material en el medio acuoso, y exfoliarlo lo más posible para observar mono capas de las nanoláminas. Se aplicó una gota de esta solución en una rejilla para TEM o HRTEM de cobre con matriz de polímero,. Las imágenes obtenidas de esta caracterización se observan en la Figura 28. En esta figura se observa la morfología del material, la cual consiste en láminas con varios pliegues y arrugas de determinada transparencia. La morfología arrugada se relaciona con el grado de oxidación del material, pues los enlaces de los grupos funcionales con oxígeno de hibridación sp^3 generan estos surcos al provocar imperfecciones sobre la lámina de carbonos de hibridación sp^2 . Además, se observan las láminas con muy poca o nula opacidad, esto se relaciona con el grado de apilamiento del material, pues la transparencia en la imagen se relaciona con su espesor.

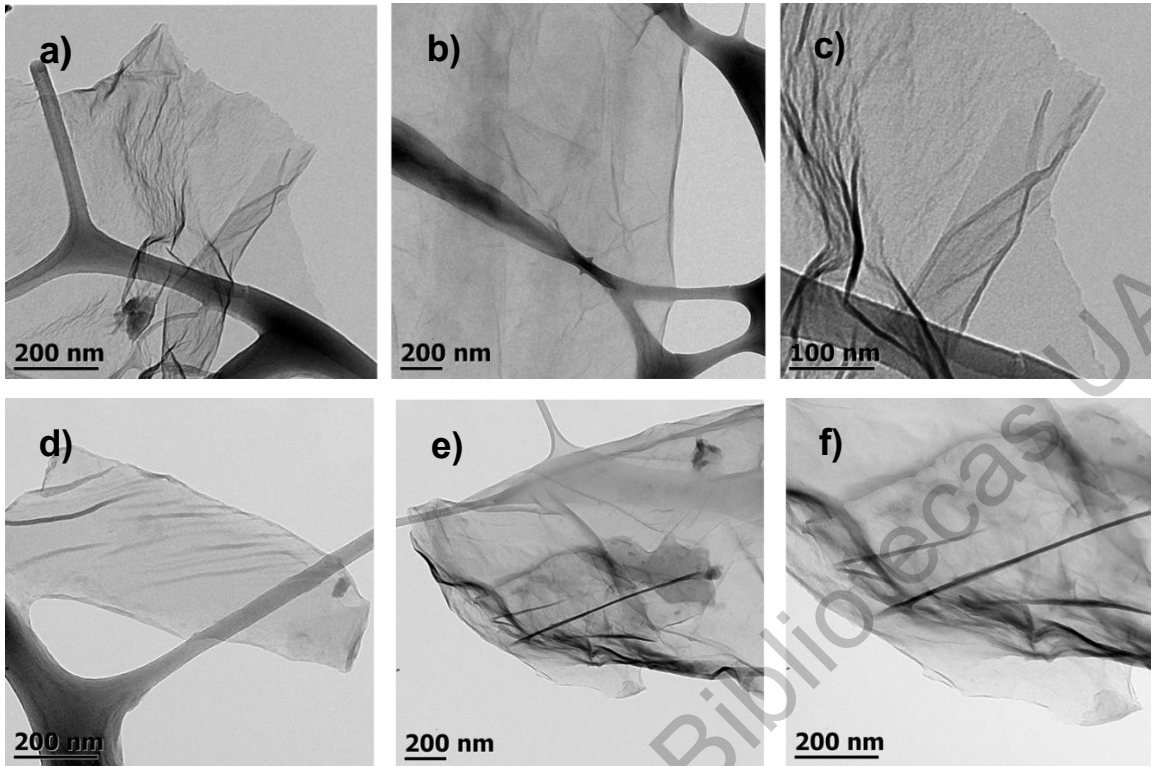


Figura 28. Imágenes por microscopía electrónica de transmisión a)-f) monocapas de OG.

A estas mismas rejillas se les realizó microscopía electrónica de alta resolución donde además de la imagen obtenida, se obtienen haces secundarios que corresponden con la interferencia constructiva de los electrones en materiales cristalinos, los cuales siguen la ley de Bragg. Estos haces, al ser enfocados, rectificadas y ampliados, muestran el patrón de difracción del material, el cual representa la posición de los átomos en el espacio recíproco, mientras que el espacio en la imagen obtenida es el espacio real. Esta técnica, llamada difracción de electrones de área selecta (*SAED* por sus siglas en inglés), permite obtener información similar a la difracción de rayos X, aunque tiene la ventaja de realizar la difracción a una escala mucho menor. En la Figura 29 se observan las imágenes de muestras del material sintetizado. En los incisos a) y b) se observan imágenes del espacio real de las muestras, lo que permite apreciar su morfología con mayor

detalle. Se observan láminas de textura granulada, con pliegues y regiones con mayor o menor transparencia. En materiales cristalinos, la morfología a esta escala permitiría ver los arreglos periódicos característicos del orden de largo alcance. En las láminas la textura granulada se relaciona con poco orden, es decir estructura amorfa. Esta es característica de la presencia de los grupos con hibridación sp^3 , los cuales interrumpen el plano de celdas hexagonales de los carbonos con hibridación sp^2 y revelan un alto grado de oxidación en el material. La opacidad de las nanoláminas es proporcional al grado de apilamiento, esto es, las zonas más oscuras presentan apilamiento de 3 o 4. Los pliegues en las láminas también son consecuencia de esto. Estas características son propias del óxido de grafeno sintetizado mediante el método de Hummers mejorado [59], [70], [73], [75], [88], [89].

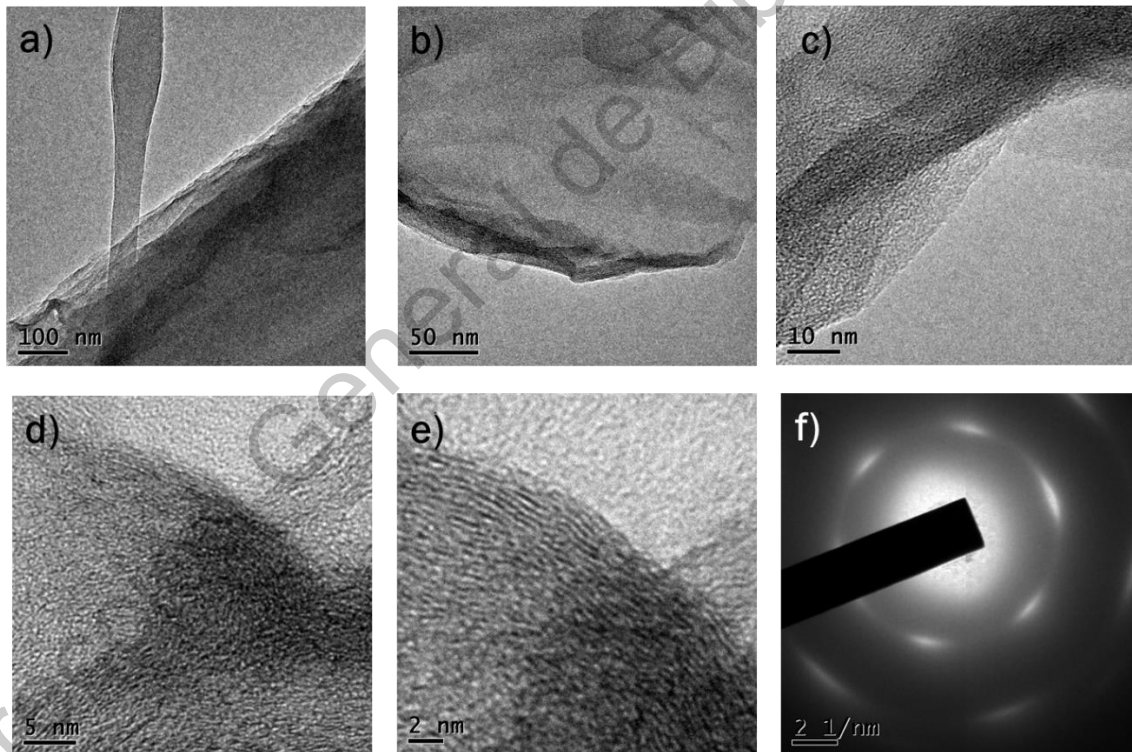


Figura 29. a) -e), Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del material sintetizado. f) Patrón SAED del material.

El patrón SAED observado es también característico del óxido de grafeno [59], [75], [88], y además en este caso también permite estimar la distancia interplanar mediante el procesamiento computacional de la imagen. Este se realizó en el software Gatan Digital Micrograph 3.3. Este proceso se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** De acuerdo a lo calculado mediante el software, la distancia interplanar es de 8.7Å. Este dato coincide tanto con la bibliografía, como con las estimaciones realizadas a partir de la difracción de rayos x. Esta distancia interplanar favorece la aplicación que se le propone dar al material, pues permite hacer posible funcionalizar entre los planos de las capas apiladas.

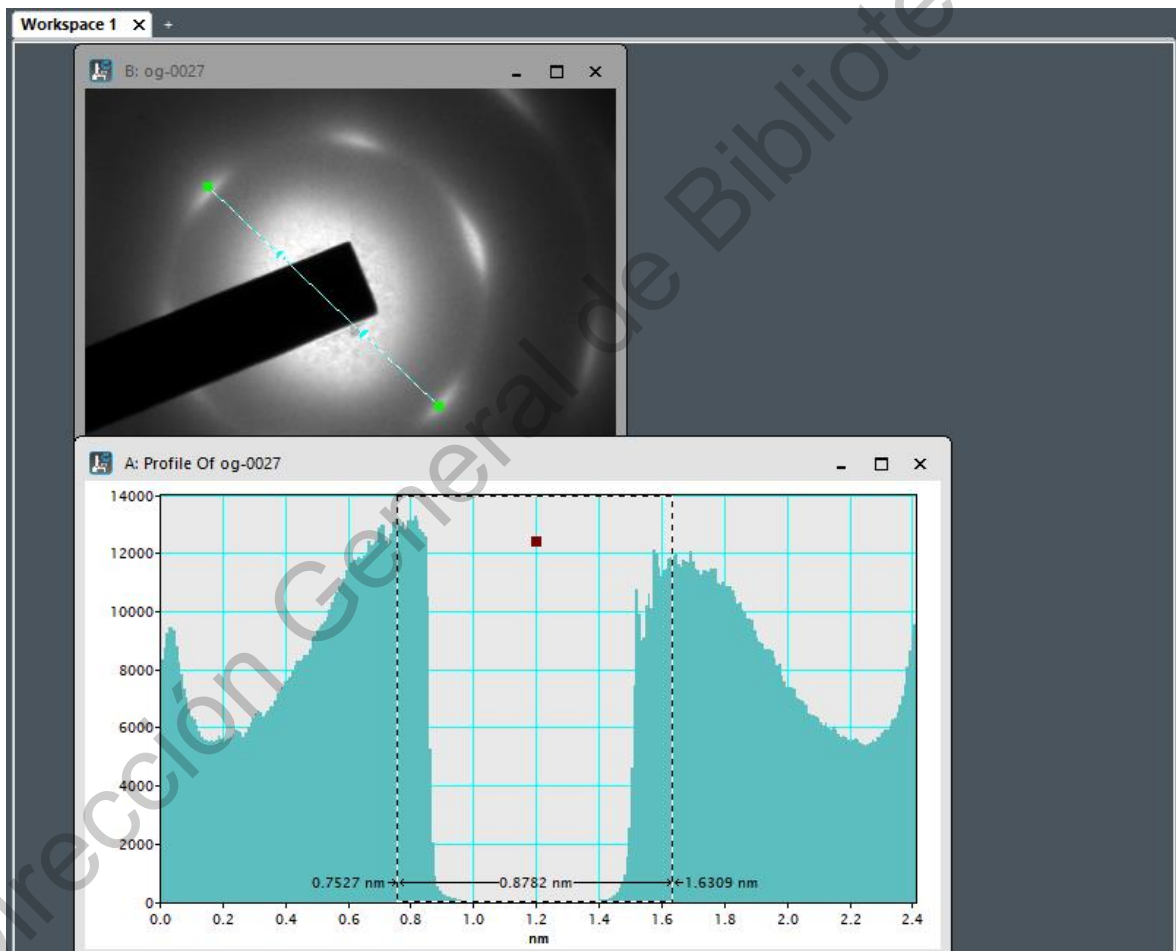


Figura 30. Procesamiento computacional del patrón SAED.

5.1.6. Discusión de la caracterización del OG

Al analizar los resultados de los análisis realizados, se concluye que se sintetizó exitosamente óxido de grafeno a partir de grafito mediante el método de Hummers mejorado. Se infiere a través de la intensidad de las bandas 2D y D+G de la espectroscopia Raman que el material obtenido es de pocas láminas de espesor, lo cual se confirma al relacionar el tamaño promedio de la altura de las capas apiladas, calculada con la ecuación de Scherrer-Debye, con la distancia interplanar calculada con la Ley de Bragg, ambas con datos del plano (200). Esta relación muestra que se tienen, en promedio, 9 capas apiladas. Esto no es observado en las imágenes tomadas por microscopía electrónica de transmisión, debido a que las muestras fueron exfoliadas mediante tratamientos ultrasónicos para observar monocapas.

Las distancias interplanares estimadas a partir de la espectroscopia Raman (tamaño de los dominios sp^2) difracción de rayos x (distancia interplanar (200)), y del patrón SAED coinciden en el orden de magnitud, y las discrepancias numéricas se pueden explicar debido a las diferencias de los datos de cálculo: Los datos de la espectroscopia Raman y de la difracción de rayos x representan promedios de una gran cantidad de muestra (miligramos y gramos, respectivamente), mientras que el patrón SAED es una muestra puntual de unos pocos nanómetros. También es posible estimar el grado de oxidación del OG con datos de la espectroscopia Raman, en la cual se observa a través de la relación de las intensidades de las bandas D y G que en este caso es de 0.93, lo cual representa un alto grado de oxidación. El alto grado de oxidación se confirma a través de los análisis TGA y DTG realizados, mediante el cual se cuantifica el grado de oxidación: 71% del peso del material está compuesto de los grupos funcionales relacionados con el oxígeno. Esto se observa en la cantidad de pliegues que presentan las nanoláminas observadas en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

Es de observar que el diámetro de la lámina, estimado con los datos del plano (100) de la difracción de rayos, es conveniente para los propósitos del proyecto, pues permite mayor contacto superficial con el polímero PTB7 y los compositos de la

mezcla PTB7:PC₇₁BM. Sin embargo, el grado de apilamiento y de oxidación pueden presentar dificultad para los propósitos de este proyecto, debido a que el grado de apilamiento complica la dispersión en medios líquidos apolares, y la presencia continua de grupos funcionales oxigenados vuelve las láminas virtualmente insolubles en medios apolares. Es por esto que el proceso de funcionalización es necesario, además de volver un impedimento en una ventaja, pues la presencia de los grupos funcionales permite una mayor interacción con los polímeros utilizados como dopantes, y permite una mejor funcionalización, debido al apilamiento de orbitales π a π .

5.2. Caracterización del óxido de grafeno funcionalizado con polímero

Como se ha mencionado durante este trabajo, los grupos funcionales con oxígeno ubicados en los planos basales y laterales le otorgan al óxido de grafeno características útiles al aplicarse en dispositivos electrónicos basados en polímeros, sin embargo esta misma característica, la presencia de grupos funcionales, provoca que tenga muy baja o nula solubilidad en solventes apolares, en los cuales se dispersan los materiales poliméricos para darles diversas aplicaciones, y dificulta la integración del óxido de grafeno en este tipo de dispositivos. Una estrategia muy utilizada es sustituir o adicionar al material especies químicas distintas aprovechando las interacciones electrónicas (apilamiento π - π , interacciones de Van der Waals, etc.) que pueden proveer los grupos funcionales con oxígeno o la misma lámina de óxido de grafeno. A este proceso se denomina funcionalización. En este trabajo, se funcionalizó el óxido de grafeno sintetizado con el fin de tener una mayor solubilidad en los solventes diclorobenceno y clorobenceno. Primero, se funcionalizó con el polímero semiconductor P3HT, utilizando como fase líquida ortodichlorobeno. Este procedimiento, propuesto por Zheng, ya ha sido aplicado con éxito en celdas solares en configuración BHJ con capa activa P3HT:PC₆₁BM. En el presente trabajo, se complementa lo realizado por Zheng et al con caracterizaciones estructurales: espectroscopia Raman, microscopía electrónica de transmisión y esta misma de alta resolución. Además, se modificó esta metodología, cambiando el P3HT por PTB7 y el diclorobenceno por clorobenceno, para su correcta aplicación

en los materiales de la celda solar propuesta, y se realizaron similares caracterizaciones. De manera general, se hace la distinción de un material y otro con su nomenclatura: P3HT-OG y PTB7-OG, y en caso de hablarse de los dos compositos, se denominará como P-OG.

5.2.1. Caracterización de P3HT-OG

Para los análisis de los resultados de la espectroscopia Raman, se depositó una película delgada sobre un sustrato de vidrio. Con propósitos de caracterización, se realizó espectroscopia Raman en polvos del polímero P3HT. Ambas caracterizaciones se realizaron con el espectrofotómetro Raman ThermoScientific modelo DXR2, utilizándose como fuente de irradiación un láser de energía de 514nm de longitud de onda, es decir, láser verde. En la Figura 31 se observa el espectro Raman del P3HT, en el cual las bandas observadas corresponden con las señaladas en la bibliografía [90].

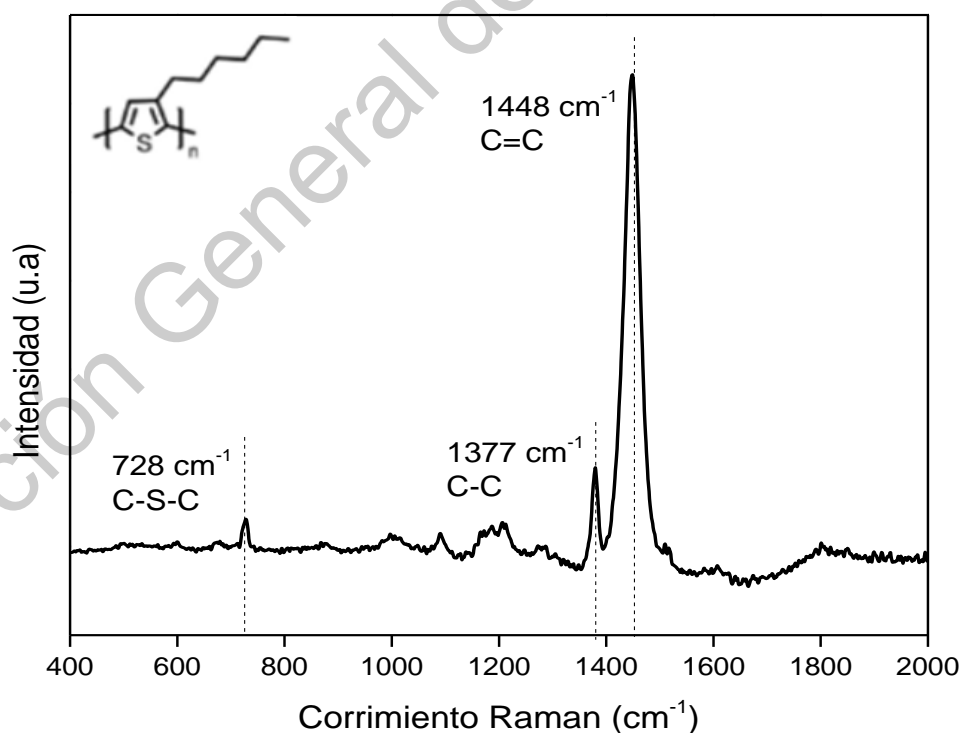


Figura 31. Espectro Raman del polímero P3HT en polvo

La banda de poca intensidad ubicada a 728 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de deformación del enlace C-S-C, característico del anillo de tiofeno en el monómero del P3HT. La banda en 1377 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de estiramiento de los enlaces C-C, propios del esqueleto de los grupos funcionales unidos a la cadena principal. Finalmente, la banda observada a 1448 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de estiramiento de los carbonos con hibridación sp^2 del anillo de tiofeno, es decir, los enlaces C=C. La obtención del espectro Raman del P3HT permite analizar la presencia del P3HT en el óxido de grafeno de la película analizada, en el cual se observa el espectro Raman en la Figura 32. En esta se observan bandas características de ambos materiales.

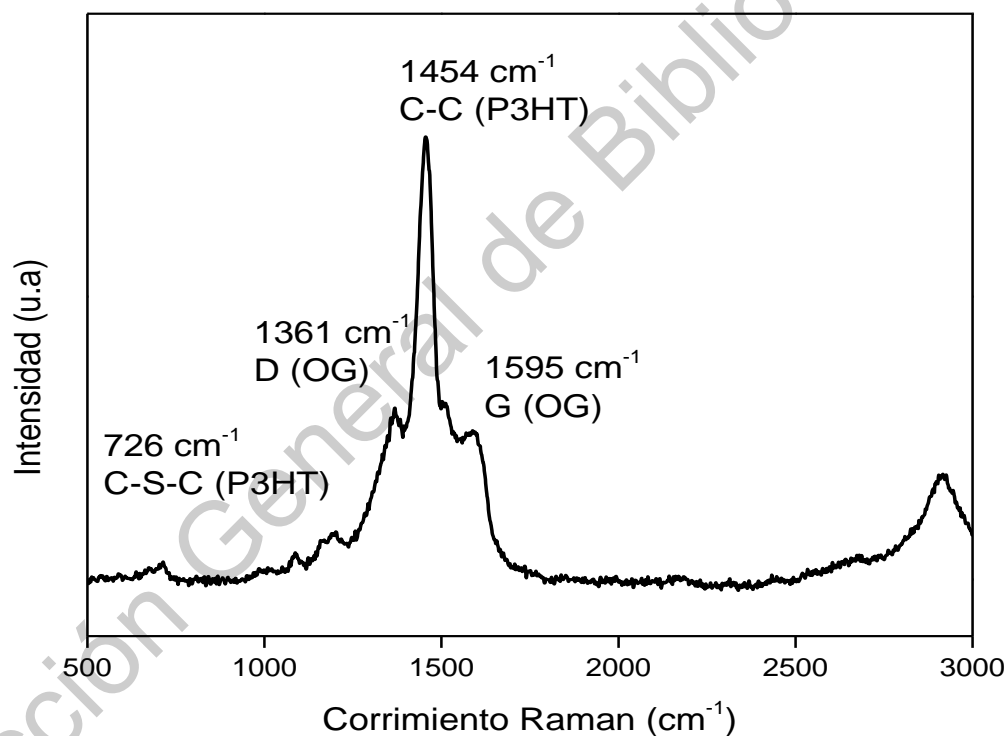


Figura 32. Espectro Raman de la película depositada de P3HT-OG.

La banda ubicada en 1377 cm^{-1} , característica del P3HT, no se observa, debido a que la banda D del OG la opaca. Las bandas 2D y G+D tampoco se observan. Es notable también la intensidad la banda correspondiente al modo vibracional del

estiramiento de los carbonos con hibridación sp^2 del P3HT, la cual es aproximadamente el triple de las bandas G y D del OG. También es notable que la intensidad de la banda D se incrementó con respecto al espectro Raman del OG puro, siendo mayor que la banda G. La banda D se relaciona con las zonas en donde la lámina formada con carbonos C=C se ha interrumpido, es decir, con imperfecciones que en el caso del OG puro se relacionan con regiones donde se han formado enlaces con grupos funcionales oxigenados (hidroxilo, carbonilo, epoxilo, etc.). El incremento de la intensidad de esta banda, en este caso, se puede relacionar con la ubicación de cúmulos del polímero P3HT sobre la lámina.

Las muestras para la microscopía electrónica de transmisión se prepararon diluyendo la solución de OG-P3HT en diclorobenceno, añadiendo 2.5 μL de la solución preparada en 10mL de DCB, y aplicando tratamiento sónico para dispersarlo y obtener monocapas. De la dilución obtenida, se depositó una gota sobre una celda de cobre con matriz de polímero, evaporando el solvente a 50°C en una placa de calentamiento. Las muestras fueron analizadas en el microscopio electrónico de transmisión. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 33.

En esta se observan regiones limitadas de menor contraste, en forma de cúmulos negros y grises sobre laminas. Estas láminas son óxido de grafeno (Figura 33), en las cuales se observa menor apilamiento con respecto a las imágenes de la figura. También es notable que estas láminas presentan menos pliegues. Los cúmulos de tonalidad oscura en este caso están constituidos del polímero P3HT, y se presentan de manera irregular sobre el material. La disminución de los pliegues es evidencia de disminución de la cantidad de grupos funcionales unidos a la lámina de óxido de grafeno [73], [86], [91], y el hecho de la existencia de cúmulos de distinto contraste indica diferentes grados de apilamiento del polímero P3HT [92].

Para poder analizar con más detalle estos cambios en el material, se realizó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Las imágenes de esta caracterización se presentan en la Figura 34. Al realizar el acercamiento a las láminas, se observa sobre la base original del óxido de grafeno que los cúmulos

oscuros de P3HT tienen ordenamiento cristalino, agrupándose las cadenas poliméricas en el mismo plano [92], [93].

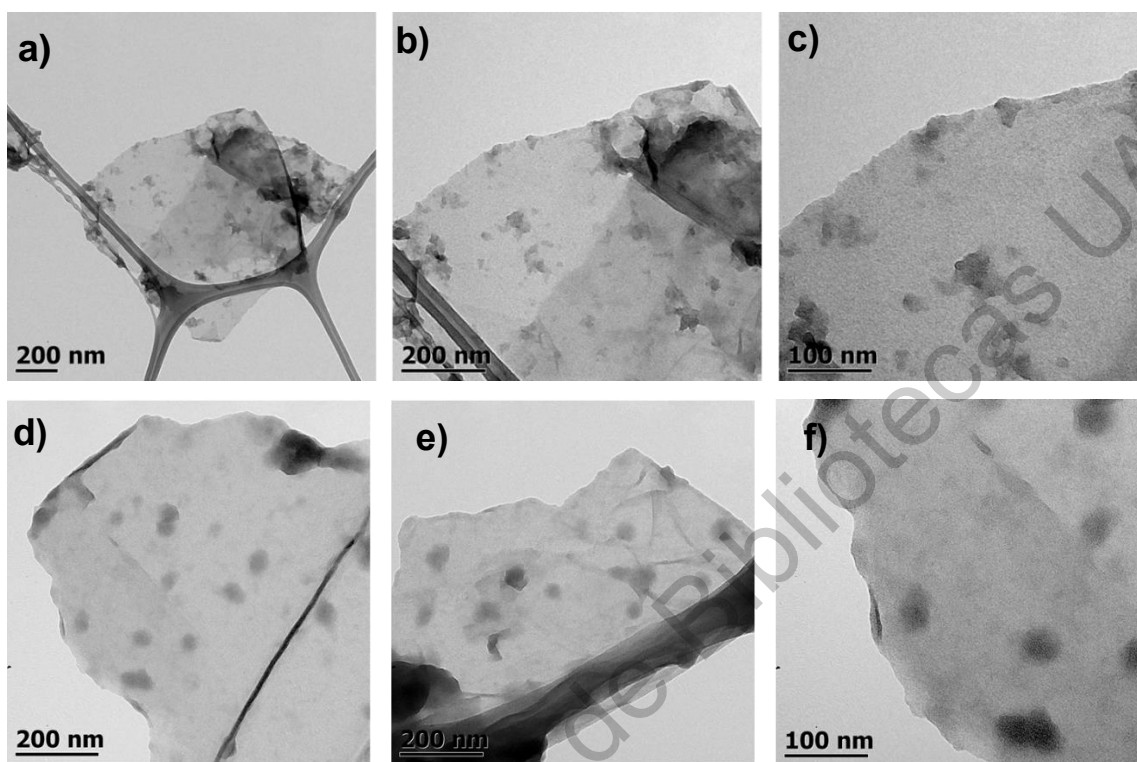


Figura 33. Imágenes por TEM de la solución OG-P3HT a)-f). Los cúmulos más oscuros son apilamientos de P3HT sobre la monocapa de OG.

También, al comparar el patrón SAED de este material (inciso f), Figura 34) con el visto en la muestra de óxido de grafeno (Figura 29), se observa que hay una mayor cantidad de electrones difractados. Estos son provistos por el P3HT agrupado sobre la nanolámina [93]. Los cúmulos del polímero semiconductor muestran un ordenamiento en un plano preferencial [93], [94]. Se puede estimar la distancia interplanar en del P3HT mediante el tratamiento de la imagen en el software Gatan Micrograph, proceso que se observa en la Figura 35. Para este caso, se sigue un procesamiento a través de la aplicación de transformada de Fourier sobre una región con planos paralelos para incrementar su señal, enmascaramiento de la imagen para delimitar la imagen y realizar la transformada de Fourier inversa.

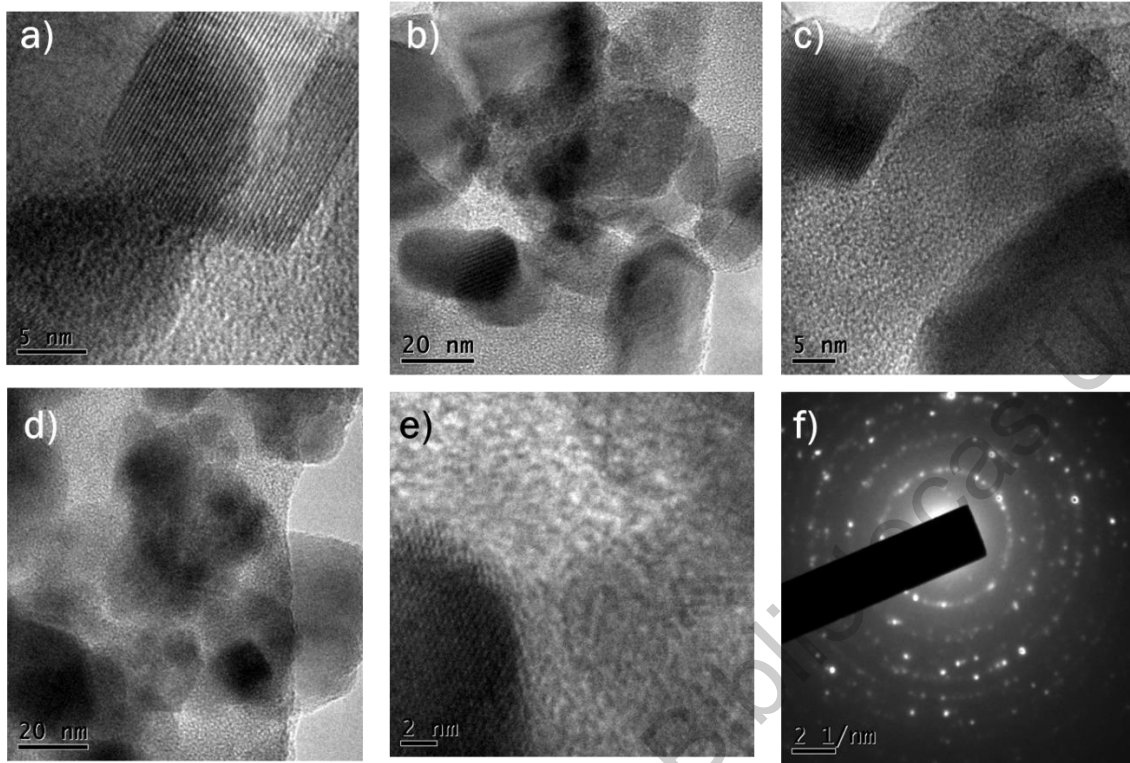


Figura 34. a)- e) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del P3HT-OG. f) Patrón SAED del material.

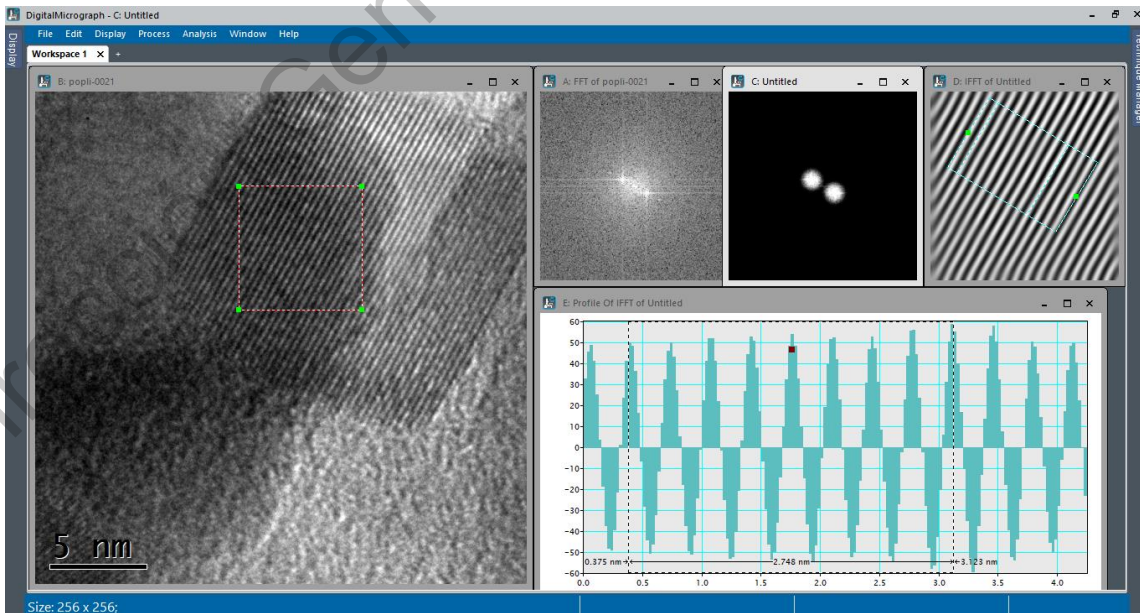


Figura 35. Procesamiento de la imagen mediante el software Gatan Micrograph.

A través del análisis del contraste que realiza el software, se puede estimar la distancia interplanar promedio, que para este caso es de 1.7nm, lo cual corresponde muy bien con la bibliografía reportada [95]–[98].

Conjuntando los datos de las caracterizaciones anteriores, se concluye que el P3HT se integró sobre las láminas de OG, fijándose por interacciones entre los orbitales sp^2 de ambos materiales, es decir, mediante el apilamiento π - π [63], [69], [73], [92], [96], [98]. Estos cúmulos reducen la longitud de las zonas de hibridación sp^2 [73], [86], los cuales, al aplicar la Ecuación 7., tienen una longitud de 9.84nm. Esto se relaciona con la disminución de los pliegues observada en las imágenes TEM, que puede deberse tanto al proceso de funcionalización del material, como la funcionalización misma. Esto significa que el material, además de estar funcionalizado, presenta también reducción [85], [86]. Además, se observa en la espectroscopia Raman de ambos materiales que el apilamiento del P3HT sobre el óxido de grafeno incrementa la señal de la banda de la resonancia de los carbonos C=C en el anillo de tiofeno, lo cual muestra indicios de ordenamiento del polímero sobre las nanoláminas [99], [100]. Esto se confirma en las imágenes de HRTEM, donde los cúmulos muestran orden de largo alcance de 1.7nm. Los cúmulos, y la reducción del óxido de grafeno, permiten que la dispersabilidad en DCB se incremente, formando soluciones homogéneas y estables, condiciones necesarias para los propósitos de esta investigación. Además de esto, la presencia de regiones tanto con hibridación sp^2 como sp^3 permiten que la cristalinidad de los materiales polímeros se incremente, haciendo el material sintetizado de utilidad para la aplicación en películas delgadas.

5.2.2 Caracterización de PTB7-OG

De manera similar con el P3HT-OG, se caracterizaron mediante espectroscopia Raman películas delgadas de PTB7 y de PTB7-OG, para obtener información estructural de los cambios en el material. Esto se realizó con el mismo espectrofotómetro Raman, el ThermoScientific modelo DXR2, con láser azul de energía de 455 nm. En la Figura 36 se observa el espectro obtenido del PTB7. La

película de este material se depositó mediante spin coater como se menciona en el apartado 0 de la metodología.

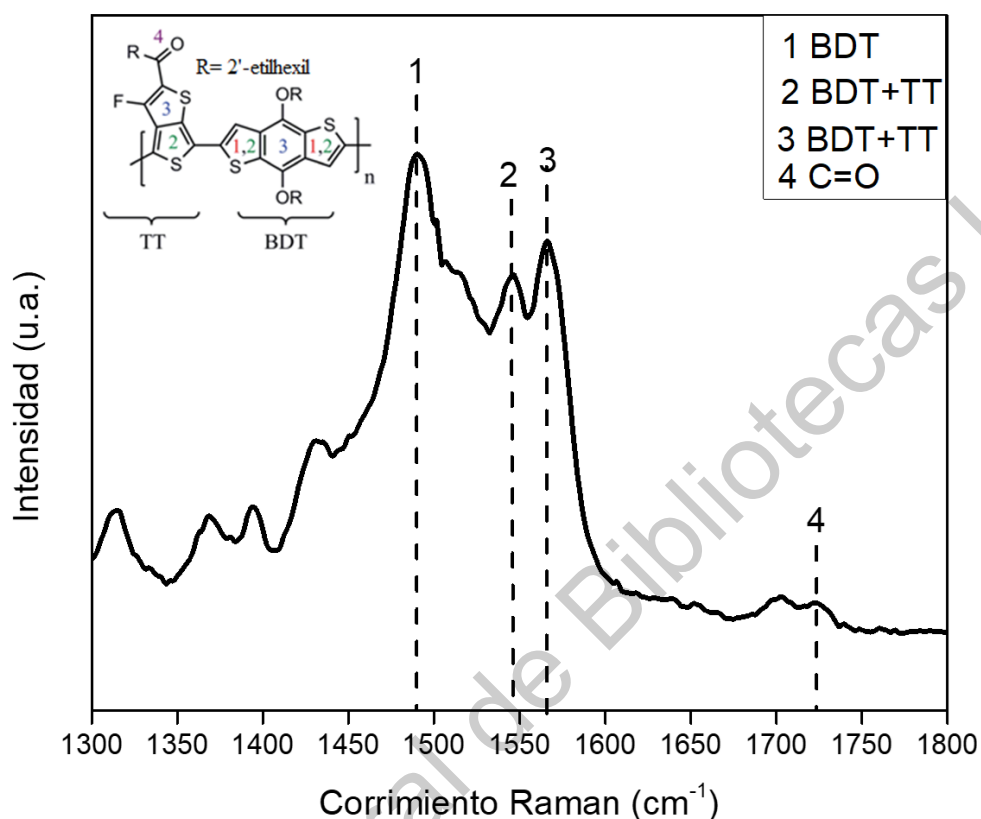


Figura 36. Espectro Raman del polímero PTB7 en película.

El espectro mostrado es congruente con la bibliografía [100]–[102]. El monómero de PTB7 tiene como componentes de la cadena principal un grupo tienotiofeno (acotado en la imagen dentro de la Figura 36 como TT) y un grupo benzoditiofeno (BDT en la misma figura). Las bandas principales están señaladas en el espectro con las líneas punteadas. La banda vista en 1489 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de estiramiento de los carbonos C=C en el benzoditiofeno. La banda ubicada en 1549 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de acoplamiento de estos mismos carbonos, ubicados tanto en los anillos de tiofeno no fluorados. La banda vista en 1566 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de estiramiento de sobretono en los anillos completos tanto del tiofeno fluorado como del benceno unido a los

anillos tiofénicos del benzoditiofeno. Finalmente, la la banda en 1723 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de estiramiento de los grupos ésteres ($\text{C}=\text{O}$) unidos a los anillos de tienotiofeno, los cuales son menos reactivos a la radiación Raman.

Continuando con la caracterización de los materiales sintetizados, de analizó mediante espectroscopia Raman películas delgadas de la solución de PTB7-OG. Este análisis se realizó bajo las mismas condiciones que con las películas de PTB7, y las películas fueron depositadas como se menciona en el apartado 0. El espectro obtenido se observa en la Figura 37, el cual se tiene en el intervalo de 1300 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} con el fin de encontrar todas las bandas asociadas a los modos vibracionales tanto del PTB7 como del óxido de grafeno [70], [102], y se realizó un corte desde 1800 cm^{-1} hasta 2600 cm^{-1} debido a que en este intervalo no se encuentran ni se observan bandas de interés de estos materiales. En este se observan los modos vibracionales del PTB7 ya vistos con anterioridad en la Figura 36, acotados en la Figura 37 con las líneas punteadas 1, 2, 3, y 4.

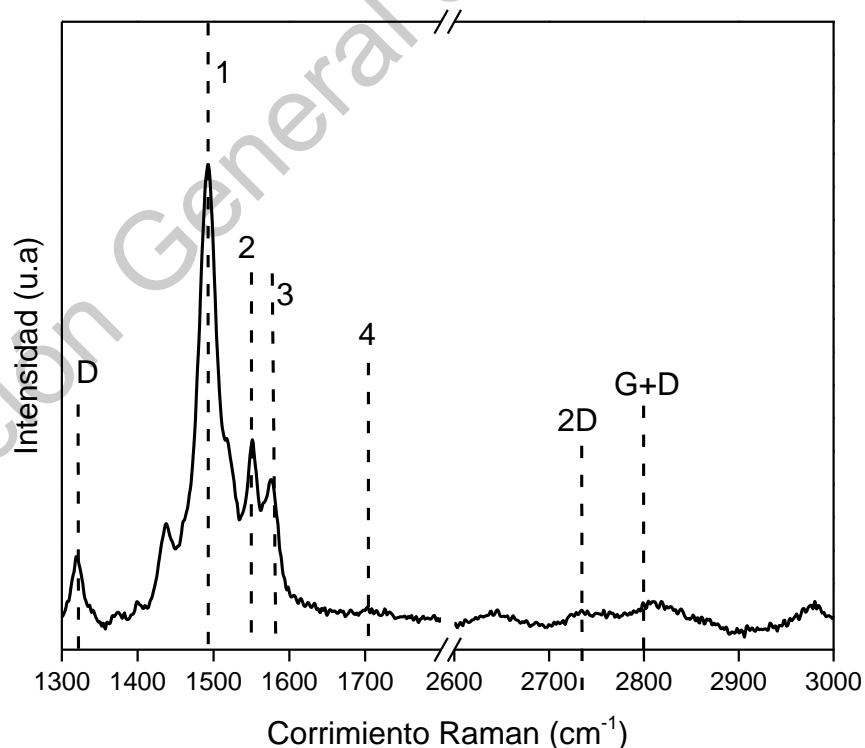


Figura 37. Espectro Raman de película de PTB7-OG.

El principal cambio en este espectro es se observa en la intensidad de las bandas y la forma de los picos. La banda en 1489 cm^{-1} se observa con mayor intensidad con respecto a las demás y al espectro del PTB7 puro, además de mostrarse más angosto. Las bandas 2 y 3, a 1550 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} respectivamente, también comparten este cambio de mayor angustura en los picos, así como intensidad con respecto al espectro de PTB7 puro, con la diferencia de que en este espectro la banda a 1550 cm^{-1} se muestra con mayor intensidad que la de 1580 cm^{-1} . Esta última se encuentra recorrida hacia zonas de mayor energía, moviéndose en aproximadamente en 20 cm^{-1} . El hecho de que esto se observe únicamente en esta banda, junto con el aumento de intensidad, se debe a que se encuentra combinada con la banda G del óxido de grafeno, ubicada entre 1550 y 1600 cm^{-1} . La banda señalada con el número 4 no muestra el incremento de intensidad de las demás bandas del PTB7. En adición a esto, también se observan bandas características del OG, en particular las bandas D, 2D y G+D, ubicadas en 1320 cm^{-1} , 2730 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , respectivamente. La banda D, en cuanto a intensidad y ubicación, corresponden a la bibliografía [70]. Las bandas 2D y G+D comparten la mismas características.

Para complementar estas observaciones, se realizaron imágenes por microscopía electrónica de transmisión, bajo las mismas condiciones y preparación de las muestras de P3HT-GO. Estas imágenes se observan en la Figura 38. Esta presenta ciertas similitudes con imágenes de P3HT-OG vistas en la Figura 33, como por ejemplo la disminución de los pliegues y arrugas en las nanoláminas, así como la disminución del apilamiento de las mismas. A diferencia del P3HT-OG, aquí se observan cuerpos irregulares distribuidos de manera más equitativa sobre las nanoláminas. Estos cuerpos no se observan apilados como el el caso del P3HT-OG, y dentro de estos se observan pequeñas círculos. Estos cuerpos son cúmulos de PTB7 [74], [103], [104].

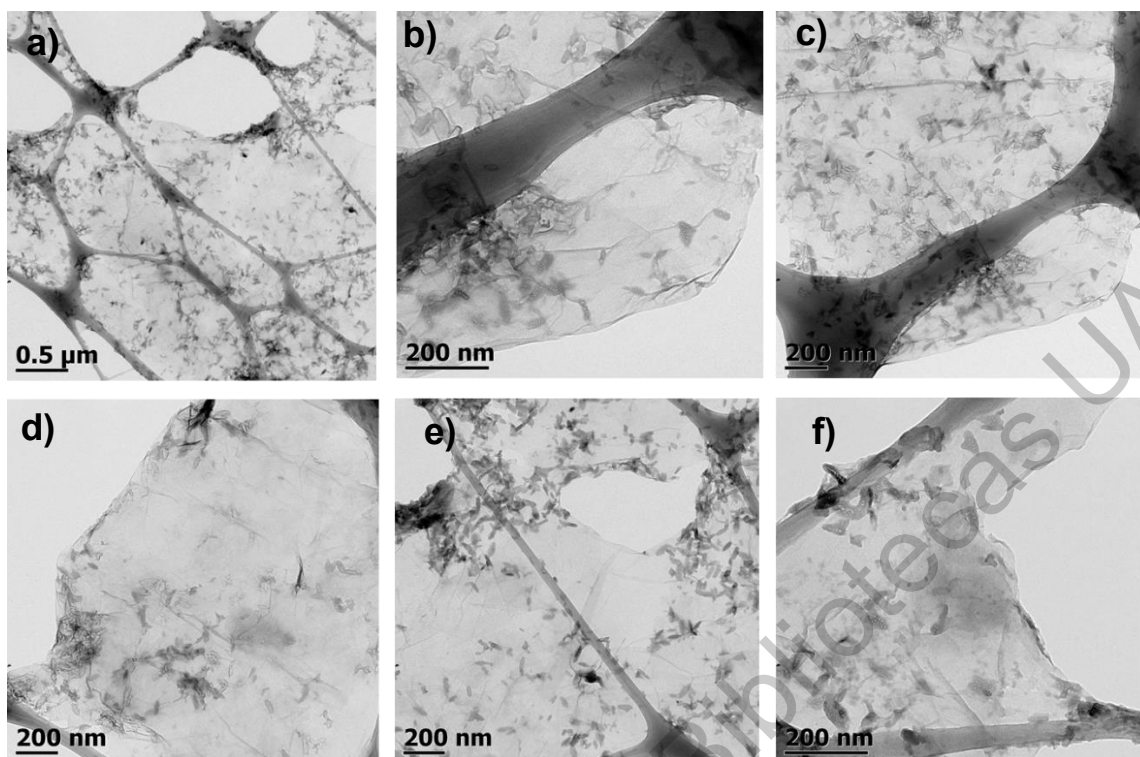


Figura 38. a)-f) Imágenes TEM de PTB7-OG. Se observa una mayor distribución de cúmulos sobre las nanoláminas.

Ambas caracterizaciones muestran que la modificación de la metodología de Zheng et al, para sustituir el P3HT por PTB7 y el diclorobenceno por clorobenceno, resultan exitosas. La solución obtenida, al igual que la de P3HT-OG se observa homogénea y estable, aunque menos viscosa debido a las características físicas del clorobenceno. La espectroscopia Raman muestra aumento en la intensidad en las bandas asociadas a los anillos principales de los monómeros del PTB7, lo cual se interpreta como incremento en el ordenamiento del polímero sobre las nanoláminas [37], [74]. Esto es observado en las imágenes obtenidas por TEM, donde los cúmulos relacionados con el polímero se observan distribuidos sobre la nanolámina. El acoplamiento del polímero sobre el óxido de grafeno es la causa de incremento de la dispersabilidad en el clorobenceno. El mejoramiento de las bandas características del PTB7 en el espectro Raman [99] son un indicio de las

posibilidades de incremento en el orden del PTB7 mediante la aplicación de óxido de grafeno, el cual es el objetivo del presente trabajo.

5.2.3 Discusión de la caracterización del P-OG

Los datos anteriormente obtenidos son evidencia de dos cosas: realmente hay modificación estructural en el óxido de grafeno, y la sustitución del solvente y del polímero tiene los mismos efectos en el material. Esta modificación lo vuelve idóneo para la aplicación que se busca en este trabajo, pues además de volver al óxido de grafeno compatible con los solventes apolares necesarios para dispersar los materiales de la capa activa, el mejoramiento en el orden de los polímeros semiconductores, la cual se observa en los espectros Raman de las Figura 32 y Figura 37, está relacionado con el incremento de la eficiencia en el transporte de los portadores de carga [37], [69], [74], [99], [105]. Las caracterizaciones realizadas también muestran que ambos materiales son excelentes candidatos para la aplicación buscada, también visto esto en la caracterización por espectroscopia Raman, sin embargo, las bandas asociadas a los anillos aromáticos del monómero de PTB7 se observan con mayor intensidad en comparación de las bandas del óxido de grafeno en ambos materiales. Esto es relacionado con la distribución de las cadenas de polímeros sobre la nanoláminas, visto en las imágenes obtenidas por TEM. Mientras que en ambos materiales se observa una disminución de los pliegues y arrugas en las láminas (lo cual se relaciona con el proceso de funcionalización) el P3HT muestra cúmulos apilados con distribución restringida, formando arreglos de medio y largo alcance, e integrados al material. En cambio, el PTB7 se observa con mejor distribución, aunque no se observa apilamiento ni el mismo tipo de interacción con el óxido de grafeno. Esto puede relacionarse con el tipo de interacción entre los materiales: Mientras que con el P3HT el ordenamiento sobre la lámina se relaciona con interacción de tipo apilamiento π - π , en el PTB7 la dispersión del polímero sobre la lámina es relacionada con interacciones electrostáticas, de tipo fuerzas de Van der Waals [64], [73], [106]. A pesar de estas diferencias, no está claro cuál de los materiales sintetizados tendrá mejor sinergia con la mezcla de la capa activa, por lo

cual es necesario realizar pruebas con ambos materiales, para definir cual se aplicará en la celda solar.

5.3. Adición de P-OG a películas de PTB7 y PTB7:PC₇₁BM

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es aplicar OG en distintas proporciones al polímero PTB7 y detectar la relación entre la cantidad de OG añadido y la modificación benéfica de las propiedades optoelectricas de películas delgadas de ambos materiales, para así determinar un punto óptimo. Se ha reportado [37], [64], [68], [69], [71], [74], [77] que el efecto del GO es incrementar el ordenamiento de los polímeros, es decir la cristalinidad. Esto se traduce con el cambio de los agregados J y H, los cuales se refieren a la manera en que los excitones se movilizan dentro de la cadena polimérica. Además, cuando el ordenamiento de los polímeros muestra cierto grado de cristalinidad, se observa transporte de excitones combinando ambos tipos de agregados, es decir, agregados HJ, donde hay transporte entre cadenas. Ambos agregados son importantes dado el ordenamiento de los polímeros de forma semicristalina, sin embargo, Spano [37], [99], Lv[74] y Zheng [77] mencionan que la disminución de los agregados J y el incremento de los H está relacionado con el incremento en la transferencia entre cadenas. También se ha mencionado en la literatura [63], [69], [107] que el incremento en estas propiedades al añadir OG se debe a la formación de complejos de transferencia de carga que incrementan el tiempo de vida del excitón, permitiendo que se mueva por más distancia sin que se recombine. Es, por tanto, el análisis de las propiedades ópticas de las películas las cuales nos otorgarían información para determinar qué cantidad de OG añadido incrementa la cristalinidad en el polímero. En este caso, la propiedad medida es la absorbancia, analizándose por medio de espectrometría Uv-Vis. Como se mencionó en el apartado 0, primero se analizaron películas de P3HT-OG integrado a PTB7 en distintas proporciones, continuando con la integración de esta mezcla en los mismos porcentajes de masa a películas de PTB7:PC₇₁BM y analizando su comportamiento óptico. Después, se evaluaron películas de PTB7-OG integradas al PTB7 en la proporción que mejores características presentó de la mezcla de P3HT-OG:PTB7.

Finalmente, se evaluó la aplicación en películas con las mismas características de depósito que la capa activa de la celda con PC₇₁BM, añadiendo el mismo porcentaje de P-OG.

5.3.1. Caracterización de películas de P3HT-OG:PTB7

La medición del espectro UV-Vis se realizó en con el equipo marca ThermoScientific modelo Genesys 10S. Se utilizó como blanco un vidrio sin película y tratado para su limpieza con las mismas condiciones que los utilizados en los depósitos. Como se mencionó en el apartado 0 de la metodología, se añadieron porcentajes en masa con respecto al PTB7, durante la preparación de las soluciones precursoras, utilizándose 2%, 1.5%, 1% y 0.5%, además de una película sin P-OG como control. Se realizaron barridos de 300 a 1000nm, con intervalos de 0.2 nm. Los espectros obtenidos se observan en la Figura 39.

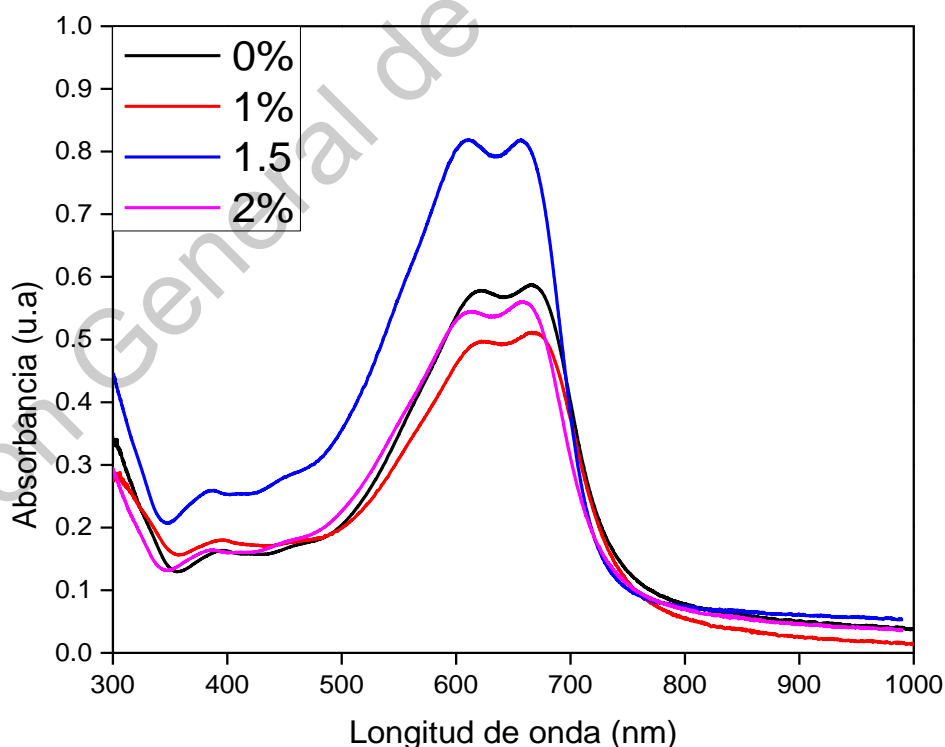


Figura 39. Espectros de absorción UV-Vis de las películas de PTB7 con distintos grados de adición de OG.

Los polímeros, a diferencia de los materiales inorgánicos, no presentan borde u hombro de absorción, sino bandas donde hay mayor o menor absorción. De acuerdo con la literatura [74], [106], [108], [109], estas bandas de absorción se encuentran entre 400 y 800 nm. Los espectros observados en la Figura 39 corresponden con las bandas de absorción características del PTB7. En este caso, la adición del óxido de grafeno provocó variación en la absorbancia de la película, que en estos casos la película con 1.5% de OG es la que presenta mejor absorción. Sin embargo, esta información no es concluyente, debido a que la variación de la absorbancia puede relacionarse a variabilidad en el depósito. También, con esta información, se puede analizar la modificación de los agregados J y H. De acuerdo con la literatura [37], [74], [99], se puede evaluar el grado de ordenamiento con la relación de las intensidades de bandas alrededor de 600 y 680 nm, las cuales se observan en la Figura 40 denotados como I_{0-1} y I_{0-0} respectivamente, y además normalizadas para facilitar su análisis.

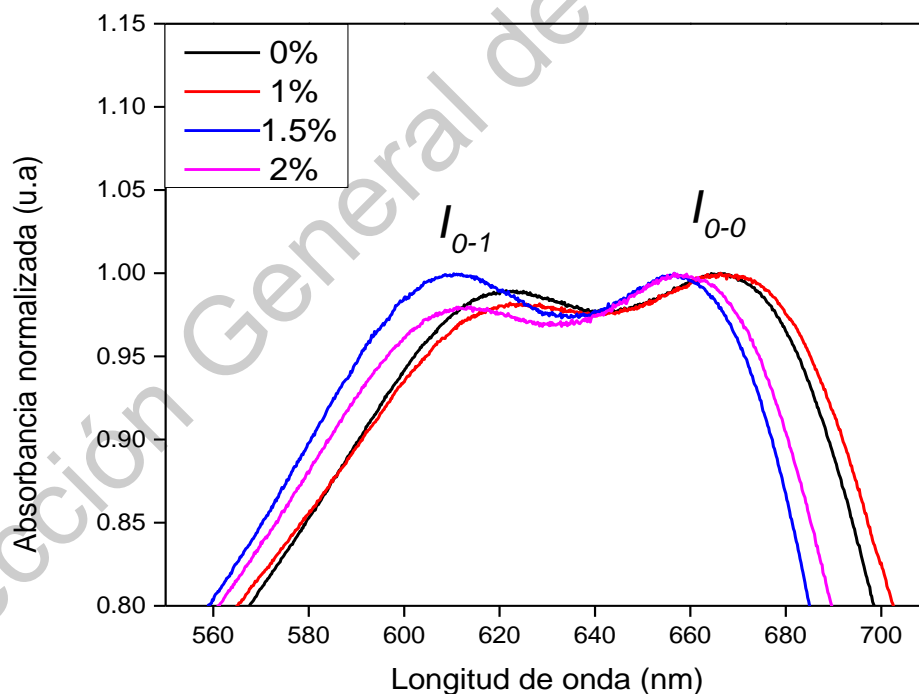


Figura 40. Bandas relacionadas con el ordenamiento del polímero en la película.

Aquí se observa que la relación entre ambas bandas es igual en 0% y 1% (aproximadamente de 0.99), mientras que disminuyó para 1.5% (aproximadamente 0.97) y aumentó para 2% (1.2%). Esto aporta indicios de que la película con 2% de OG presenta un mejor ordenamiento del PTB7.

Para realizar la perfilometría y así determinar el espesor en las películas, además de la limpieza realizada al finalizar el depósito, se le retiró una porción de la película con cloroformo para formar un escalón. La medición fue realizada en un perfilómetro marca KLA Tencor modelo D-100. Se realizaron mediciones de 5 puntos distintos en las 8 películas obtenidas, dos de cada concentración. La información estadística obtenida es se observa en la Tabla 10. Con estos datos, se concluye que espesor promedio es de 110 nm, dato que se utilizará para la estimación de la energía de ancho de banda prohibida. Esta se realiza por el modelo de Tauc, y las gráficas se observan en la Figura 41. Dentro de cada gráfico, se observa también el valor estimado. De acuerdo con la bibliografía consultada [16], [29], [106], [107] el valor de energía de ancho de banda prohibida se ubica entre 1.7 y 1.8 eV, por lo cual las estimaciones realizadas resultan concordantes con la literatura. Es de notar que aparentemente la adición del OG sí provoca disminución de esta característica, sin embargo, esto es no es concluyente debido a que los órdenes de la disminución (~ 0.01 eV) caen dentro de la variabilidad del método de estimación.

Tabla 10. información estadística del espesor de las películas de P3HT-OG:PTB7.

Intervalo	120 nm
Promedio	110.48 nm
Desviación estándar	36.51 nm
Error	± 3.47 nm

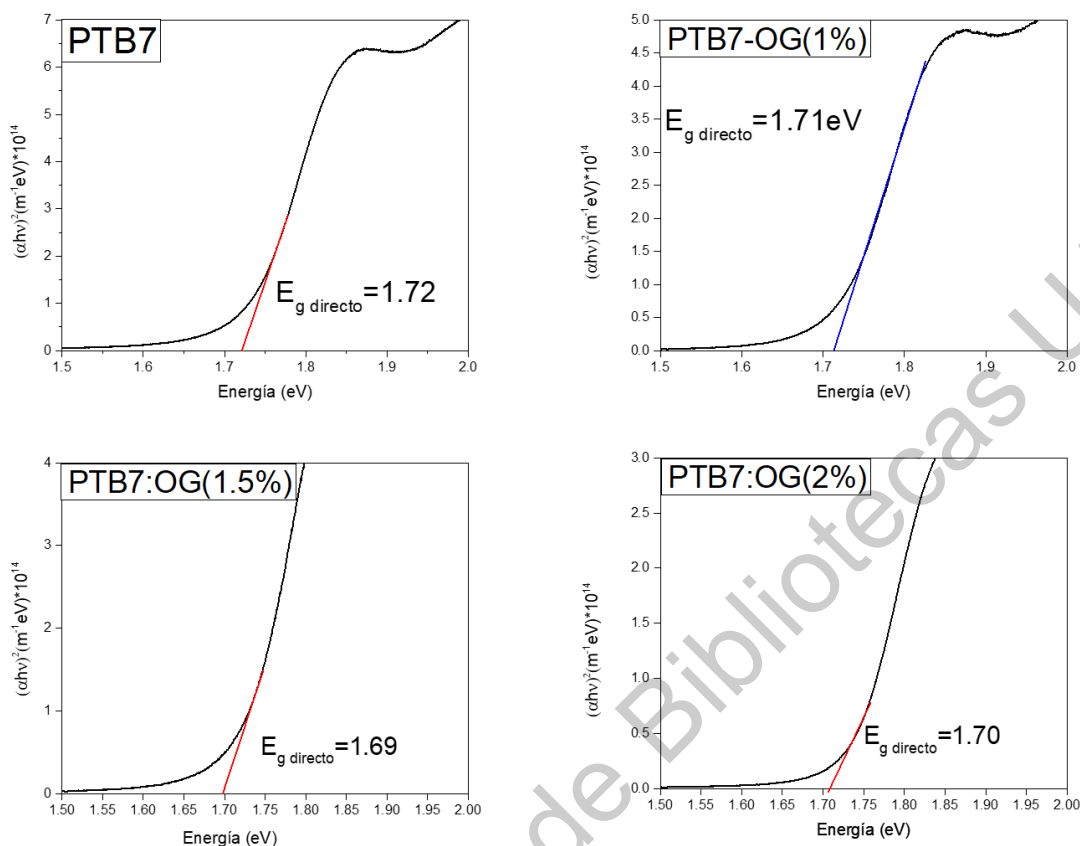


Figura 41. Estimación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc para las películas realizadas.

5.3.2. Caracterización de películas de P3HT-OG:PTB7:PC₇₁BM

Las películas de esta mezcla se evaluaron ópticamente bajo las mismas condiciones de las películas de P3HT-OG:PTB7, es decir, en barridos de 300 a 1000 nm, utilizando intervalos de 0.2 nm, con un blanco de vidrio, todo esto en un espectrofotómetro marca ThermoScientific modelo Genesys 10S. Los espectros obtenidos se observan en la Figura 42. En estos se comprueba el papel que juega el derivado del fullereno PC₇₁BM en el apartado óptico: incrementa las bandas de absorción del PTB7 en la región del espectro ubicada entre 350 nm y 500 nm.

Este incremento es notable en las películas con P3HT-OG añadido, donde la absorbancia se incrementa hasta alcanzar niveles entre 0.20 y 0.25 en esta región. Además, la presencia del añadido incrementó también las bandas principales de absorción del PTB7 ubicadas entre 600 y 700 nm, mostrando 0.10 más absorbancia la película con 2% de P3HT-OG con respecto a la película sin el compuesto.

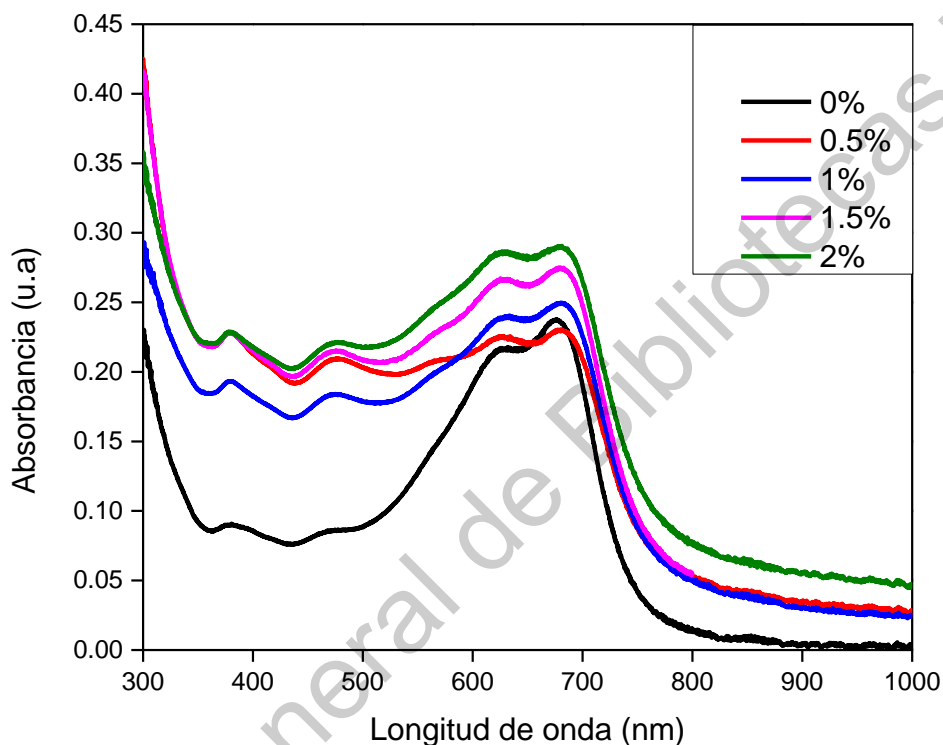


Figura 42. Espectros de absorción Uv-Vis de las películas de PTB7:PC₇₁BM con distintos grados de adición de OG.

El análisis del ordenamiento de la mezcla se evalúa de la misma manera que se realizó en las películas de PTB7, a través de la relación de la intensidad de máxima absorción. Esta gráfica se observa en la Figura 43, donde la absorbancia se ha normalizado para simplificar el análisis.

De manera global, en las 5 muestras analizadas se observa un decremento en la relación de las intensidades de las bandas con respecto a las películas basadas

únicamente en PTB7. Esto se debe a la presencia del derivado de fullereno, que provoca alteraciones en el ordenamiento de las cadenas del polímero. Comparando las muestras entre ellas, si se observa un incremento en la relación de las bandas. La película sin P3HT-OG añadido muestra una relación de 0.88, mientras que a las que se añadió 0.5%, 1% y 1.5% en peso observaron una relación de 0.93, 0.94 y 0.96, respectivamente. Finalmente, la película con 2% en peso de P3HT-OG mostró una relación de 0.99. Con el fin de calcular el ancho de banda prohibida de las películas de PTB7:PC₇₁BM, se realizó la medición de espesor mediante perfilometría de contacto, utilizando el mismo protocolo y equipos de las películas de PTB7-P3HT:OG. La información estadística se muestra en la Tabla 11. Con esta información, podemos fijar el espesor de las películas en 112 nm para los cálculos de ancho de banda prohibida.

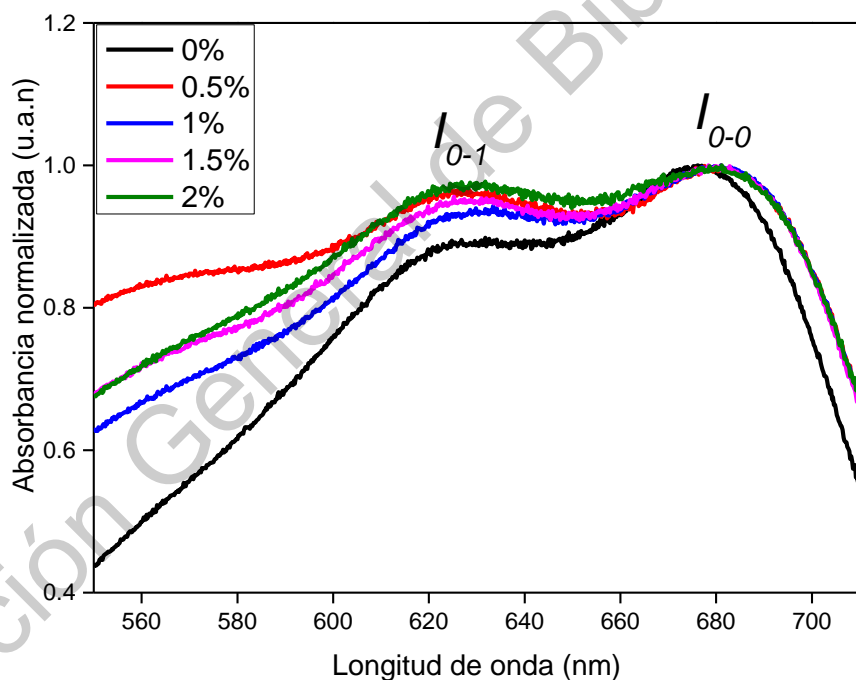


Figura 43. Bandas relacionadas con el ordenamiento de materiales en la película.

Para este cálculo, se utilizó el modelo de Tauc del mismo modo que se aplicó en las películas de PTB7, utilizando los datos de absorbancia y el cambio de la energía lumínica durante el paso óptico, caracterizado mediante el espesor obtenido en el estudio de perfilometría. Los resultados de la aplicación de este método se observan en las gráficas de la Figura 44. En estas podemos ver que si se produce una disminución en el ancho de banda prohibida, aunque no es proporcional a la cantidad de P3HT-OG en las cantidades utilizadas.

Tabla 11. Información estadística de la perfilometría de las películas de PTB7:PC₇₁BM:P3HT-OG.

Intervalo	120 nm
Promedio	112.26 nm
Desviación estándar	28.32 nm
Error	±2.16 nm

El dato de ancho de banda prohibida calculado de la mezcla de PTB7:PC₇₁BM en proporción peso/peso de 1:1.5 es congruente con la bibliografía, el cual se ubica en un intervalo de entre 1.65 y 1.75 eV [39], [64], [106], [107], [110], [111]. En la sección 0.2 se hizo la observación de que la variabilidad propia del modelo Tauc impedía afirmar con certeza de que la adición de P3HT-OG disminuye el ancho de banda prohibida, sin embargo con los datos obtenidos en la presente iteración de esta metodología se tiene evidencia suficiente para considerar que si hay disminución de la propiedad estimada, aunque de nuevo, al ser esta variación en orden de centésimas de eV, se puede afirmar solamente que el ancho de banda prohibida de las películas adicionadas con P3HT-OG es menor a 1.70 eV, pero mayor a 1.66 eV. En la próxima sección se verá que esta tendencia se mantiene, además de incorporar al estudio de este trabajo los resultados de otra variable: El cambio del solvente utilizado para incorporar la mezcla de compuestos sobre un sustrato.

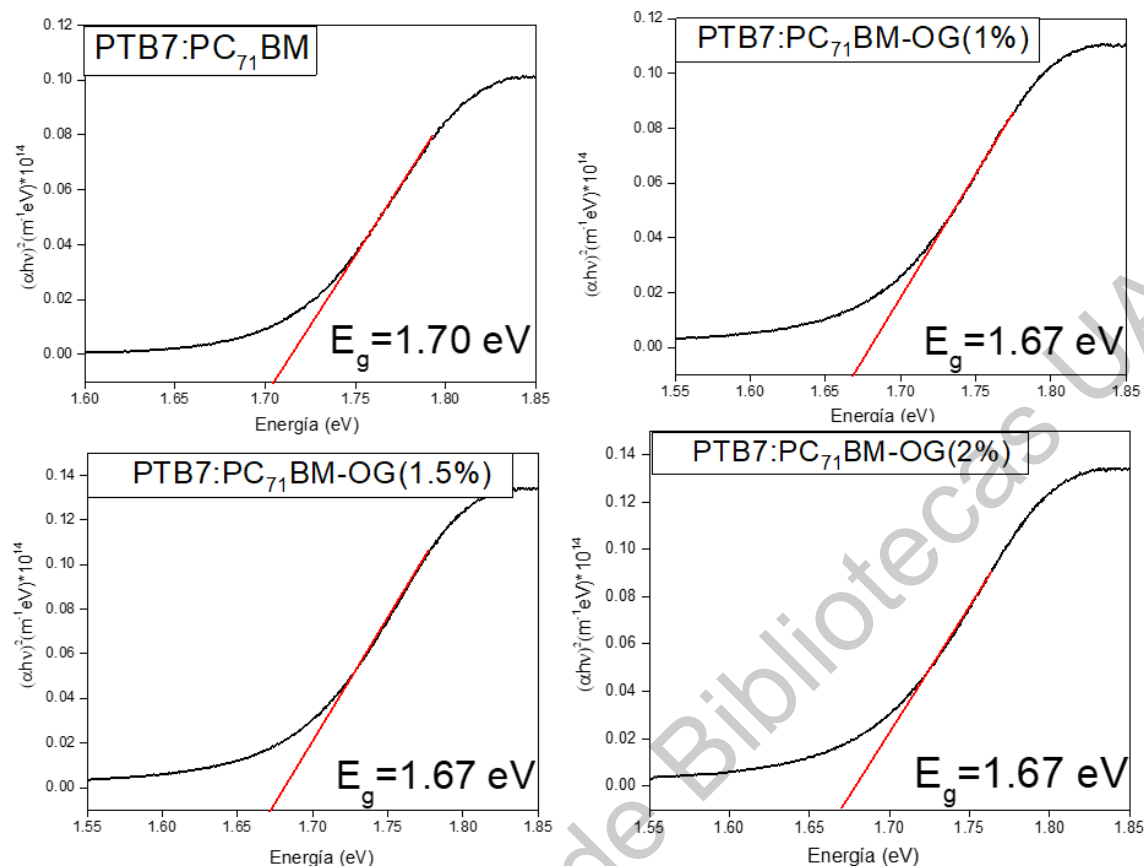


Figura 44. Estimación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc para las películas de PTB7:PC₇₁BM realizadas.

5.3.3 Comparación de los efectos de P3HT-OG y PTB7-OG, y los solventes diclorobenceno y clorobenceno, en películas de PTB7:PC₇₁BM

Como se mencionó en el apartado 0 de la metodología, además del cambio del agente funcionizante del óxido de grafeno se cambió el solvente utilizado en las soluciones. Mientras que en la solución con P3HT-OG se utilizó diclorobenceno, en el caso del PTB7-OG se cambió a clorobenceno. A pesar de que el proveedor de los materiales de la capa activa de la celda recomienda por igual utilizar ambos solventes además de cloroformo [112], el clorobenceno ha mostrado mejores resultados en cuanto a la aplicación en celdas fotovoltaicas debido a que se

encuentra en un punto intermedio de viscosidad en las mezclas y volatilidad [102], [105], [110], [113], [114] entre los solventes recomendados. En el presente apartado se utilizó la condición que mejor respuesta mostró en cuanto a ordenamiento de las cadenas de polímero la cual se observa en la absorbancia medida en el espectrofotómetro UV-Vis y que resultó, tanto en las películas de PTB7 y PTB7:PC₇₁BM, con 2% en peso con respecto al PTB7 en las mezclas. Con fines comparativos, también se analizaron películas de PTB7:PC₇₁BM sin óxido de grafeno, pero variando el solvente. La medición de la absorbancia ultravioleta-visible se realizó con el mismo protocolo de las películas analizadas en los apartados 0.1 y 0.2, y los resultados de análisis se observan en la Figura 45.

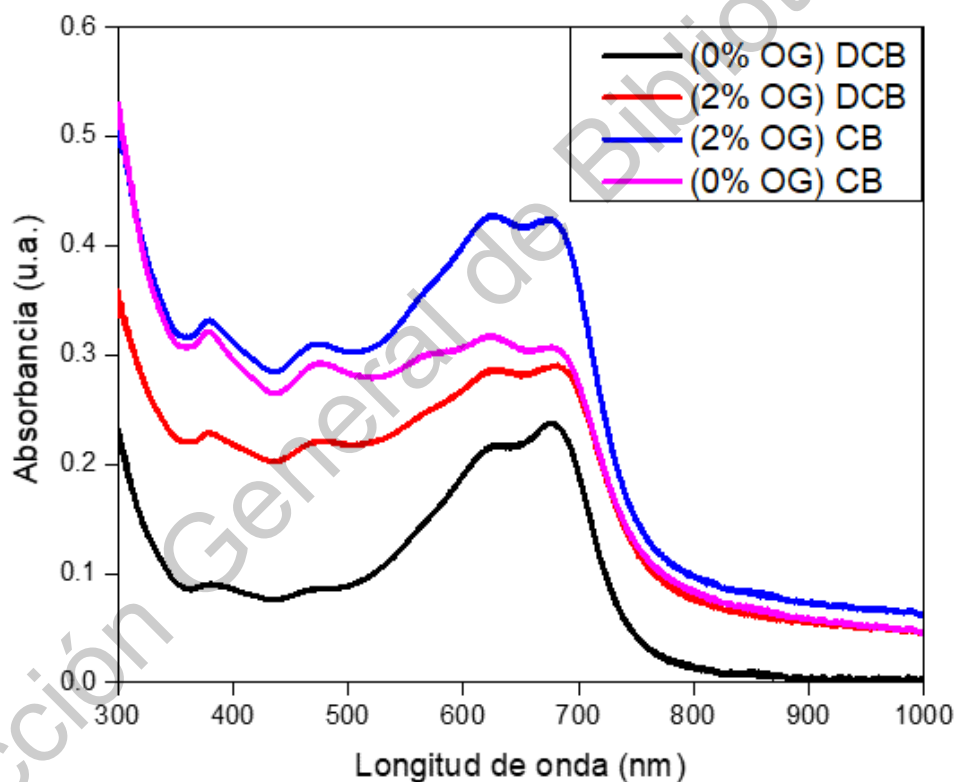


Figura 45. Espectros de absorción UV-Vis de las películas de PTB7:PC₇₁BM disueltas en clorobenceno (CB) y diclorobenceno (DCB), con distintos grados de adición de OG.

En este se observa que, indistintamente del solvente utilizado, hay un incremento en las bandas de absorción de las películas, tanto de las propias del PTB7 como del PC₇₁BM, como resultado de la incorporación del P-OG.

Además del efecto del P-OG, es notable el efecto del solvente. Se observa que las películas que tuvieron en su solución precursora clobenceno de solvente muestran mayor absorbancia que las que se utilizó diclorobenceno. Conjuntando ambas variaciones, las películas de PTB7:PC₇₁BM con PTB7-OG dispersadas en CB son las que mostraron mayor incremento en las bandas de máxima absorción del PTB7, ubicadas entre 600 nm y 700 nm. Para analizar el acomodo de los agregados J y H, se graficó la absorbancia normalizada de las películas en este intervalo, cuyos datos se observan en la Figura 46.

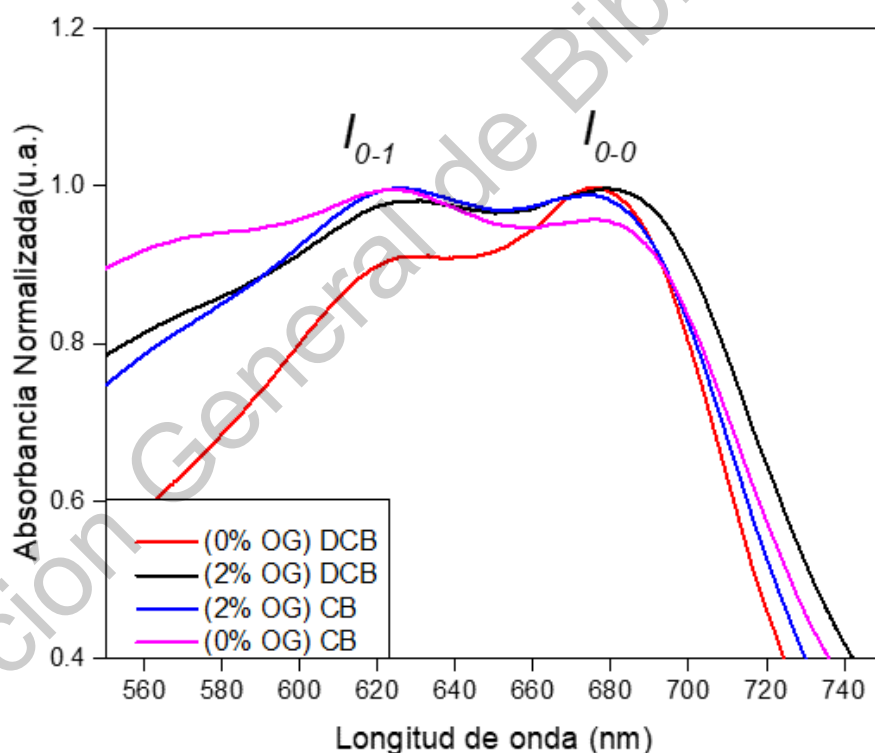


Figura 46. Absorbancia normalizada de las películas con distintos solventes y con OG añadido.

En esta, se realizó un análisis similar al de las anteriores películas, comparando la intensidad máxima de las bandas de absorción ubicadas aproximadamente en 620 nm y 680 nm, acotadas en la figura como I_{0-1} e I_{0-0} . Así mismo, se comparó la relación de las bandas en cada película. La relación de las bandas de las películas con DCB como solvente de la solución precursora fue de 0.90 y 0.96 en el caso de la película sin P-OG añadido y a la que contiene 2% en peso, respectivamente. En el caso de las películas con solución precursora basada en CB, la película sin P-OG añadido mostró una relación de 0.97, mientras que la película con 2% en peso de P-OG presentó una relación entre las bandas de 1. A partir de las Figura 45 y Figura 46, se puede afirmar que el uso del solvente CB incrementa la absorbancia de las principales bandas tanto del PC₇₁BM como del PTB7 con respecto a las realizadas con DCB. Esto puede explicarse a través de las gráficas de la Figura 46, pues las películas con soluciones precursoras muestran una relación más cercana a 1 entre las bandas de mayor intensidad, siendo esto indicio de mayor cristalinidad en los materiales de las películas. Diversos autores han reportado que el incremento de la cristalinidad en los polímeros es proporcional al incremento de la absorbancia en películas delgadas [30], [74], [98], [108], [115], siendo este comportamiento el mostrado en las muestras analizadas.

Es también posible relacionar la cristalinidad en los materiales de las películas con la intensidad de las bandas en espectros Raman. Se realizó la medición de estos espectros en un espectrofotómetro Raman ThermoScientific modelo DXR2, con láser azul, de intensidad de 455nm. Los resultados de esta medición se observan en la Figura 47. En estas, se encuentran señaladas con líneas punteadas las bandas de corrimiento Raman relacionadas con los modos vibracionales característicos del PTB7, y las bandas observadas entre 1410cm⁻¹ y 1470cm⁻¹ están relacionadas con los modos vibracionales propios del derivado de fullereno PC₇₁BM. Estas gráficas concuerdan con lo visto en los espectros uv-vis: la reducción de la intensidad de las bandas de corrimiento Raman del PTB7 indican es proporcional al grado de ordenamiento de los materiales en las películas, el cual se atribuye a la presencia del PC₇₁BM, pues mientras que en la película de PTB7 puro muestra cuentas de unidades arbitrarias entre 1170 y 1420 en las bandas ubicadas entre

1480 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} , la película de la mezcla de PTB7: P₇₁BM estas mismas bandas presentan cuentas en el intervalo de 410 y 520 unidades arbitrarias. Sin embargo, el análisis de la película con 2% de óxido de grafeno añadido muestra incremento en estas mismas bandas, alcanzando cuentas de 800 unidades arbitrarias. Esto pone en manifiesto el papel que juega el PTB7-OG, incrementando el ordenamiento del polímero y de derivado de fullereno, lo cual a su vez incrementa la absorbancia de la película y aumentando el transporte de portadores de carga.

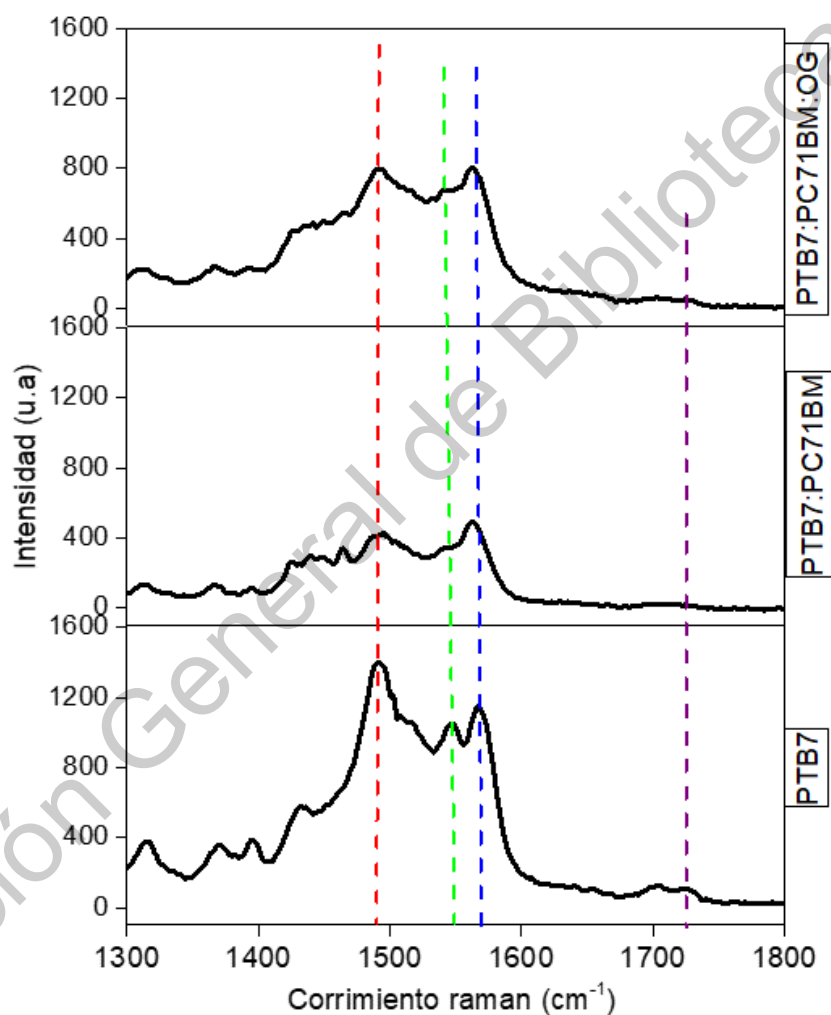


Figura 47. Espectros Raman de películas de PTB7, PTB7:PC71BM y PC71BM:PTB7:OG, preparadas con soluciones precursoras con clorobenceno como solvente.

Finalmente, para concluir con la comparación entre los distintos agregados basados en óxido de grafeno a películas de PTB7:PC₇₁BM, se realizó la estimación del ancho de banda prohibido a las películas preparadas con el solvente clorobenceno. Para esto es necesario determinar el espesor de las películas, el cual se realizó mediante perfilometría de contacto, utilizando el protocolo y equipos vistos con anterioridad. La información estadística de este estudio se presenta en la Tabla 11. Para esta metodología se midieron 4 películas, dos sin P-OG añadido y dos con ese material adicionado en la película, midiendo en cada una en 5 puntos distintos. Con esta información, se puede fijar el espesor en 103 nm, para realizar la estimación del ancho de banda prohibida del mismo modo que en las muestras anteriores: la aplicación del modelo de bandas parabólicas de Tauc.

Tabla 12. Información estadística de la perfilometría de las películas de PTB7:PC₇₁BM con CB como solvente.

Intervalo	85 nm
Promedio	103.13 nm
Desviación estándar	13.16 nm
Error	±1.72 nm

Esta información se observa en la Figura 48, de la que se obtienen conclusiones similares a las anteriores aplicaciones del modelo de Tauc: si bien si hay disminución del ancho de banda prohibido, las limitaciones del método impiden determinar con exactitud en cuanto cambia esta propiedad.

5.3.4. Discusión de la caracterización de adición de P-OG a películas de PTB7 y PTB7:PC₇₁BM.

De la experimentación anteriormente realizada, se puede concluir que la adición de P-OG tanto en forma de P3HT-OG como de PTB7-OG, incrementa el ordenamiento y en consecuencia la absorbancia y la cristalinidad del material en las películas.

Esto queda constado en las Figura 39, Figura 40, Figura 42, Figura 43, Figura 45 y Figura 46, donde las gráficas de absorbancia del espectro uv-vis muestran incremento de esta propiedad en las películas tanto de PTB7 como de PTB7:PC₇₁BM. Además, observando las gráficas de absorbancia normalizada en el intervalo de 550nm a 750nm, las que muestran una relación más cercana a la unidad son las de las películas que contienen P-OG en cualquiera de las formulaciones utilizadas, siendo además el incremento de esta relación proporcional a la cantidad adicionada de P-OG.

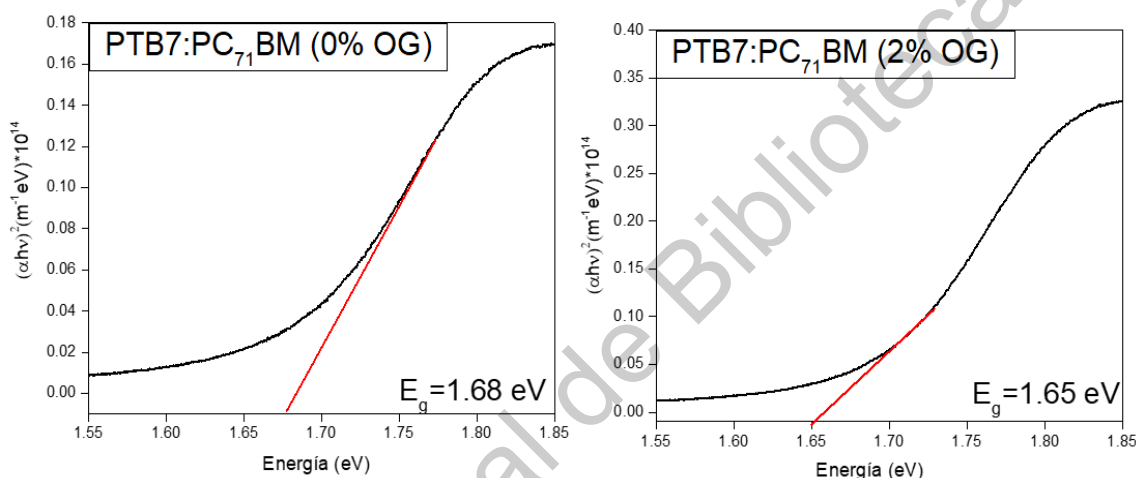


Figura 48. Estimación del ancho de banda prohibido mediante el modelo de Tauc para las películas con CB como solvente.

Esta interacción concuerda con la literatura [63], [69], [114], [116], y se explica mediante la interacción electrostática de los orbitales del óxido de grafeno funcionalizado con los de los materiales, lo que se denomina apilamiento de π a π . Este fenómeno fomenta el ordenamiento de las cadenas de las películas, lo que conlleva a la igualdad de presencia de agregados H y J, además de la aparición de los agregados combinados de estos: Los agregados HJ. Es de considerar que el incremento de la absorbancia se deba a la presencia misma del óxido de grafeno y no a su interacción en el ordenamiento de los materiales, sin embargo, observando

los espectros UV-Vis tanto del óxido de grafeno puro como de las películas realizadas se puede descartar este planteamiento, ya no se observan bandas de absorción del GO (ubicadas entre 200nm y 350nm) en las películas adicionadas con P-OG. Más aún, el hecho de que solo se observe incremento de la absorbancia en las bandas entre 300nm y 700nm sin que se observe corrimiento de estas hacia regiones de menor energía ni variación significativa en el espesor de las películas, aunado con la variación de las bandas de máxima absorción, permite establecer que el efecto del P-OG es incrementar el ordenamiento de los materiales en las películas. Este efecto también impacta en el ancho de banda prohibido de las películas.

Otra cuestión a discutir es el efecto del solvente en las soluciones precursoras. Como se mencionó anteriormente, además de variar el agente funcionalizante (los polímeros P3HT y PTB7), se varió el solvente del P-OG y de las soluciones precursoras, utilizándose diclorobenceno para P3HT-OG y clorobenceno para PTB7-OG, aplicándose además estos solventes respectivamente en las películas de PTB7:PC₇₁BM sin P-OG añadido, todo esto con el fin de evaluar el efecto del solvente. El efecto de esta variación se observa tanto en los espectros uv-vis como en la estimación del ancho de banda prohibida. En el caso de los espectros uv-vis, considerando el mismo razonamiento que en la discusión del efecto del P-OG en las películas, se obtienen conclusiones similares: debido a las propiedades físico-químicas del clorobenceno (viscosidad y volatilidad), el ordenamiento del polímero y el derivado del fullereno en la película delgada se ve favorecido, efecto que a su vez impacta en la intensidad de las bandas de absorción y en el ancho de banda prohibida de las muestras. Esto concuerda con la literatura consultada [107], [108], [111], [112], de donde se extrae que las celdas solares que utilizaron clorobenceno como solvente han mostrado mejores eficiencias. Es por estas razones que la película que se aplicó como capa activa es la que lleva integrada 2% en peso de PTB7-OG con respecto al PTB7 en la solución precursora, además de otra película sin este material como blanco con fines comparativos, en ambos casos utilizando clorobenceno como solvente. También con fines comparativos se realizaron celdas

solares con diclorobenceno, tanto con P3HT-OG como sin este. Los resultados se observan en la siguiente sección.

5.4. Caracterización de la celda FTO/TiO₂/PC₇₁BM:PTB7:OG/MoO₃/Ag.

La celda se preparó utilizando los materiales y métodos descritos en el apartado 0. Ésta se basa en los trabajos anteriores realizados en el laboratorio de materiales avanzados en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro, por J. Cruz-Gómez [117], G.I. García-Alvarado, A. Matus-Arrambide [118] y S.A. Mayén-Hernández [78]. La estructura de la celda y el diagrama de niveles de energía de los materiales se muestra en la Figura 49.

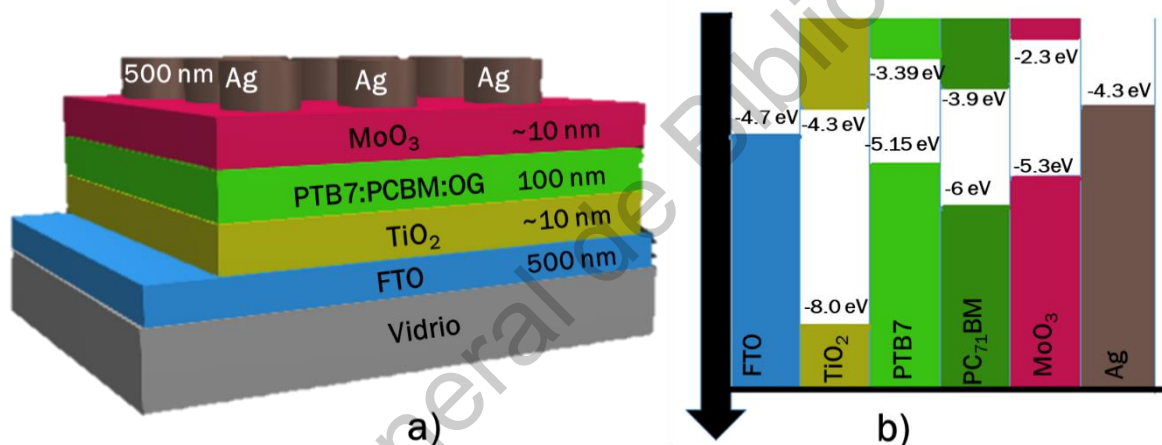


Figura 49. a) Estructura y espesores de las capas del dispositivo. b) Diagrama de niveles de energía de los materiales de la celda.

Los espesores de las capas en la celda se basaron en los trabajos arriba mencionados. En los materiales de la capa activa, en el inciso b) de la Figura 49 se observan los valores energéticos de los niveles HOMO y LUMO en las partes superior e inferior respectivamente. En estas mismas zonas, se encuentran los niveles energéticos de capa de conducción y de valencia. Finalmente, en los electrodos se encuentran señalados las funciones de trabajo. Los niveles energéticos de los materiales se encuentran alineados de tal modo que los

portadores de carga, electrones y huecos, generados en las nanointerfaces de la heterounión PTB7:PC₇₁BM fluyan respectivamente hacia el ánodo y el cátodo, a través de las capas transportadoras. En estas muestras, se midieron las curvas I-V, mediante las cuales se calculó la potencia de salida y la eficiencia. Esta medición se realizó en un sistema que consta de 3 equipos: un simulador solar marca Oriel modelo LCS-100, que permitió irradiar a la celda solar con radiación idéntica a la del astro rey en un ambiente de laboratorio controlado, sin variaciones atmosféricas de nubosidad y humedad; una fuente Keithley modelo 2450 que varió la diferencia de potencial aplicada a las celdas, recogiendo los datos de intensidad de corriente eléctrica; y un equipo de computación el cual se encuentra conectado a la fuente y cuenta con software de la misma marca que la fuente, que almacena los datos de diferencia de potencial e intensidad de corriente, los grafica en tiempo real y permite almacenarlos y exportarlos para su posterior análisis. Con los datos de variación de intensidad de corriente con respecto a la diferencia de potencial es posible obtener la curva I-V, con la cual se grafica la densidad de corriente contra la diferencia de potencial.

5.4.1 Celdas con diclorobenceno en su solución precursora

Como se mencionó al principio de este apartado, primero se analizaron las celdas con diclorobenceno como solvente de la solución precursora. Los promedios de la densidad de corriente de cada celda se promediaron, graficándose contra la diferencia de potencial, obteniéndose de este modo los datos que se muestran en la Figura 50. El análisis estadístico se muestra completo en la sección de la discusión, pero a partir del promedio se pueden inferir información acerca de la aplicación del P3HT-OG en la celda solar. La eficiencia es más del doble en las celdas sin óxido de grafeno, en conjunto con el factor de llenado (FF, *Fill Factor*). Esto es un claro indicio de que la adición de la mezcla de P3HT-OG no mejora el desempeño fotovoltaico de las celdas desarrolladas. Sin embargo, esta cuestión se puede deber al solvente utilizado o a la gran aglomeración del OG en el polímero. Esto contradice con lo visto en el apartado 0, sin embargo el ordenamiento provocado por P-OG puede ser menor que los defectos interfaciales generados por

el uso del solvente DCB, que al estar en contacto con las dos capas transportadoras de portadores de carga provocan defectos que generan pérdidas de los mismos.

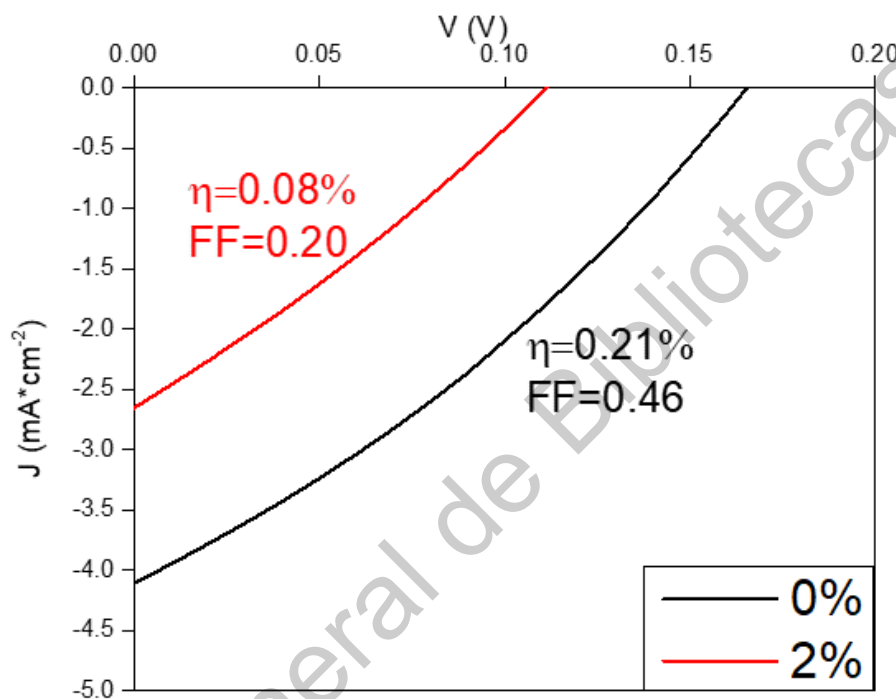


Figura 50. Curva J-V de los promedios de las celdas de PTB7:PC₇₁BM con 0% y 2% en peso de P3HT-OG, disueltos en DCB.

Esto también se observa en los factores de llenado, parámetro que está relacionado con el cociente de la potencia máxima entre los parámetros corriente de corto-circuito y diferencia de potencial de circuito abierto. Este último parámetro tiene relación con la resistencia en serie de la celda, es decir, los defectos que generan pérdidas de voltaje. Por lo tanto, bajos valores de esta magnitud están relacionados con defectos resistivos, lo cual refuerza la noción del efecto del P-OG en esta celda. Para

comprobar el efecto del solvente contra el P-OG, es necesario variar el solvente sin alterar el composito, lo cual se revisa en la siguiente sección.

5.4.2 Celdas con clorobenceno en su solución precursora

De manera paralela con el análisis anterior, se evaluaron los promedios de la densidad de corriente de cada celda en los sustratos con clorobenceno como solvente en la solución precursora. La curva J-V obtenida se muestra en la Figura 51. En esta, se ponen los promedios de los parámetros analizados, los cuáles no tienen una diferencia de magnitud tan pronunciada como en el caso de las celdas preparadas con DCB como solvente en la capa activa.

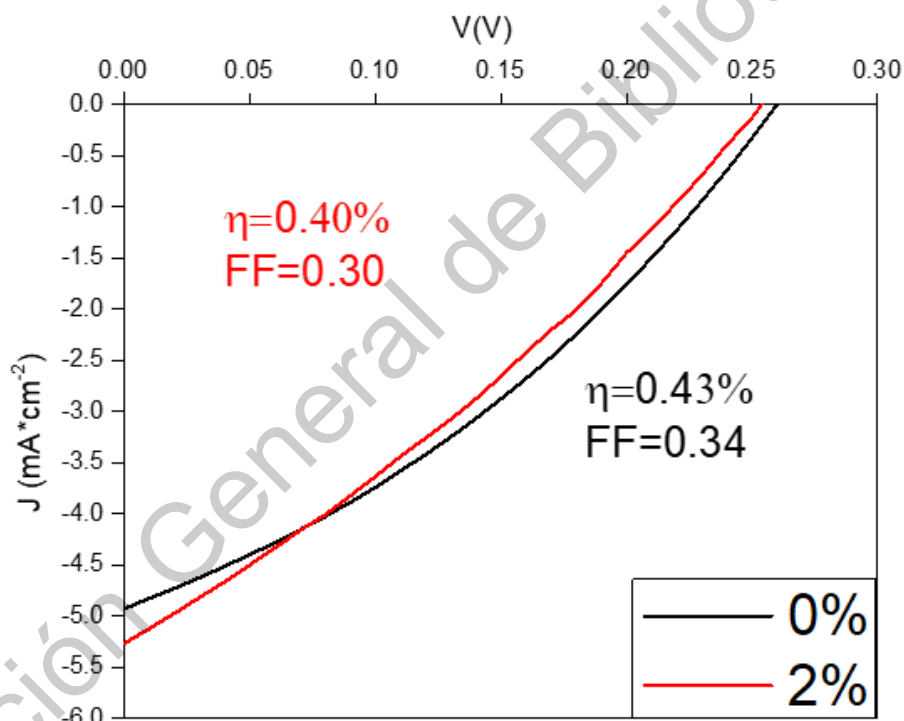


Figura 51. Curva J-V de los promedios de las celdas de PTB7:PC₇₁BM con 0% y 2% en peso de PTB7-OG, disueltos en CB.

A pesar de esto, estos mismos datos resultan menores en la celda con P-OG añadido. Sin embargo, en esta muestra se observa que la corriente de corto-circuito

es ligeramente mayor con respecto en la celda utilizada como blanco. Este parámetro está relacionado con los portadores de carga que llegan a los contactos sin recombinarse, de lo cual se puede deducir que el composito reduce la aniquilación de los portadores. Sin embargo, el voltaje de circuito abierto resulta menor al de la celda blanco, significándose que hay defectos interfaciales que frenan a los portadores de carga. En conjunto con esto, la otra variable modificada, el solvente utilizado, muestra efectos de incremento tanto en la eficiencia de como en el factor de llenado. Esto indica que el uso del clorobenceno produce mejor ordenamiento del polímero, provocando menores defectos interfaciales lo que a su vez genera que lleguen una mayor cantidad de portadores de carga a los contactos y disminuyendo los defectos resistivos.

El comparativo entre los cuatro sustratos se lleva a cabo en la siguiente sección, con el objetivo de definir si la adición de óxido de grafeno en la capa activa tiene efecto real en la eficiencia de conversión, ya sea de incremento o decremento. Para establecer estas conclusiones correctamente, es necesario realizar un análisis estadístico, con el fin de separar los efectos de la variabilidad propia de los métodos de depósito, de los efectos al variar el solvente y añadir óxido de grafeno a la capa activa.

5.4.3. Discusión de los resultados de las celdas estudiadas y análisis estadístico

La bibliografía en celdas solares experimentales utiliza frecuentemente una comparación de las gráficas de las celdas que mostraron mejor respuesta en cuanto a la eficiencia. Estos gráficos se muestran en la Figura 52, donde además de los cortes con las ordenadas (J_{sc} y el V_{oc}) se añaden los cálculos de eficiencias de factor de llenado y eficiencia de potencia de salida. En esta figura se observa que las celdas preparadas con clorobenceno muestran mejor respuesta en todos los parámetros característicos de la celda. Muestran mayores J_{sc} y V_{oc} , y en consecuencia mayor eficiencia de conversión. Otra de las diferencias a considerar entre los dos pares de celdas es la variabilidad de J_{sc} y el V_{oc} . En las celdas con

diclorobenceno como solvente de la solución precursora de la capa activa, muestran mayor diferencia en la densidad de corriente de cortocircuito que en el voltaje de circuito abierto, situación inversa en las celdas preparadas con clorobenceno. Esto se puede relacionar con la naturaleza de los defectos que provocan pérdidas de eficiencia. Disminución en el J_{sc} está relacionado con menor generación de portadores de carga, así como una menor cantidad de estos que llegan a los electrodos de la celda, lo que se traduce en disminución de la resistencia en paralelo de la celda modelada como un dispositivo electrónico; mientras que la diferencia en

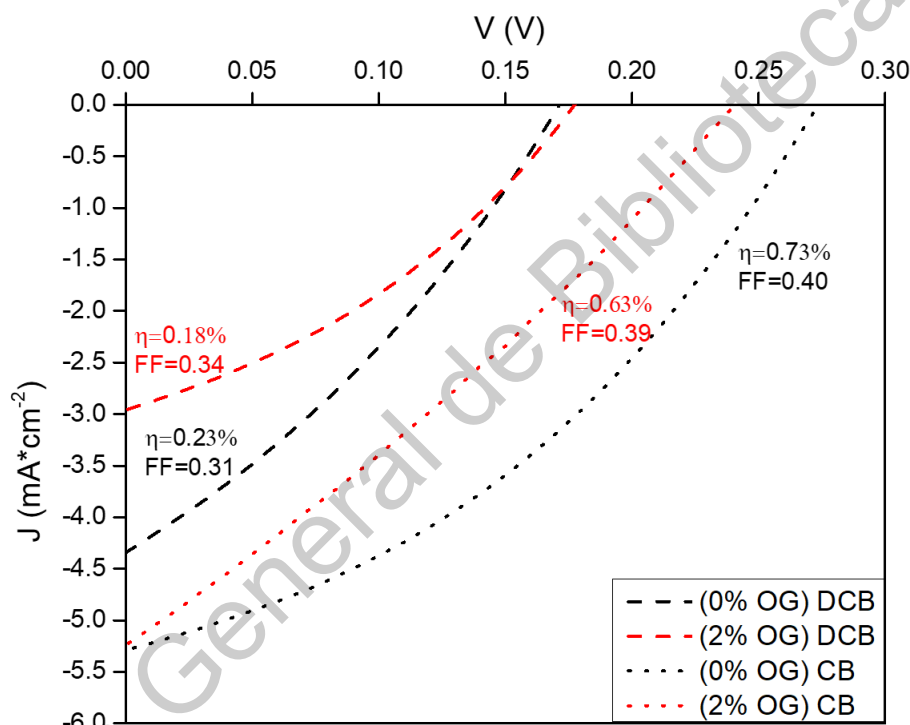


Figura 52. Curvas J-V de las celdas que mostraron mejor eficiencia.

V_{oc} se relaciona con defectos interfaciales, representando incremento en la resistencia en serie de la celda. Integrando esta información a los resultados mostrados en la figura se infiere que:

- El efecto del diclorobenceno como solvente en la solución precursora genera celdas con menor variabilidad en cuanto a defectos interfaciales, provocando

mayor integración entre las capas transportadoras de portadores de carga y la capa activa, siendo el óxido de grafeno añadido el responsable de la aparición de trampas de portadores de carga reduciendo así la densidad de corriente.

- El efecto del clorobenceno muestra influencia en la cristalinidad de la capa activa, lo cual se traduce en mayor generación de portadores de carga. Esto además muestra que el óxido de grafeno no modifica esta característica, sino que provoca defectos interfaciales que generan incremento en la resistencia en serie de la celda.
- Al comparar ambos pares de celdas (realizadas con diclorobenceno vs. clorobenceno) se interpreta la diferencia en los parámetros de la celda de tal modo que el uso de CB genera menos defectos interfaciales entre las capas y mayor cristalinidad en la capa activa.
- A pesar de lo mostrado en la sección 0 los efectos de los solventes, particularmente el uso de clorobenceno, tienen mayor influencia en la cristalinidad en la capa activa. Esto se infiere al observar los parámetros J_{sc} y V_{oc} de ambos pares de celdas.

En cuanto al factor de llenado y eficiencia de conversión de salida, ambas son proporcionales a J_{sc} y V_{oc} , por lo cual las celdas con clorobenceno muestran mayores magnitudes. En ambos pares de celdas, aquellas con OG añadido observan menor factor de llenado, lo cual se debe a los defectos interfaciales y la disminución de la generación de portadores de carga que provoca la adición de este compuesto. Resumiendo todo lo anterior, se concluye que la adición de OG en realidad disminuye el desempeño de la celda solar. Sin embargo, es necesario puntualizar que este análisis está basado únicamente en 4 celdas de las 32 de las realizadas, y aunque son las que mejor desempeño muestran, estas conclusiones no son aplicables a todas las realizadas, tal como se muestra al analizarse las celdas en promedio.

Para realizar el análisis estadístico correctamente, es necesario revisar todos los datos disponibles de las celdas depositados sobre los sustratos, es decir, desglosar

los datos que se enmascararon en los promedios ya vistos en las Figura 50 y Figura 51. Para realizar este análisis, a partir de los datos de corriente de corto circuito y voltaje de circuito abierto se calcularon los parámetros característicos de las celdas: el factor de llenado y la eficiencia de potencia. Los parámetros estadísticos calculados fueron los datos máximos y mínimos, el promedio y la desviación estándar.

Las curvas J-V de cada celda realizada con diclorobenceno se observan en la Figura 53. De manera general, se tienen las mismas observaciones que las vistas con los promedios de la densidad de corriente: Las celdas sin P-OG añadido muestran mejor respuesta. En todos los casos, se observa que se obtienen mejores respuestas en cuanto a diferencia de potencia y densidad de corriente cuando no se añadió este compuesto, por lo que puede esperarse mayores eficiencias y factores de llenado. Estos datos junto con los otros parámetros característicos de cada celda, la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto (*short circuit current density*, J_{sc} , y *open circuit voltage*, V_{oc} , respectivamente). El resumen de los parámetros estadísticos se observa en la Tabla 13. Esta refleja lo inferido en las curvas J-V: en todos los casos, tanto la J_{sc} y el V_{oc} se observan mayores en las celdas sin P-OG. Además, en cuanto el factor de llenado, es mayor en el orden de una décima.

Al comparar los datos, se observa que las magnitudes máximas y mínimas de J_{sc} y V_{oc} de la celda sin compuesto adicionado son mayores que a las que se les añadió P3HT-OG, por lo cual esta misma tendencia continúa con los promedios de ambas celdas. La desviación estándar muestra magnitudes similares, aunque es ligeramente mayor en la diferencia de potencial de circuito abierto, lo cual también se observa en la curva J-V de la Figura 53 en donde el intervalo donde se encuentran este parámetro es más amplio en las celdas con P3HT-OG añadido. Esto aporta información relevante acerca del comportamiento de la celda a nivel estructural, pues bajas magnitudes de J_{sc} están relacionadas con menores cantidades de portadores de carga que llegan a los electrodos, y bajos valores de V_{oc} indican defectos interfaciales que incrementan la resistencia entre las distintas

capas de la celda. La disminución de los portadores de carga que llegan a los electrodos se debe principalmente a la recombinación de los portadores, aunque también puede deberse a una pobre generación de estos.

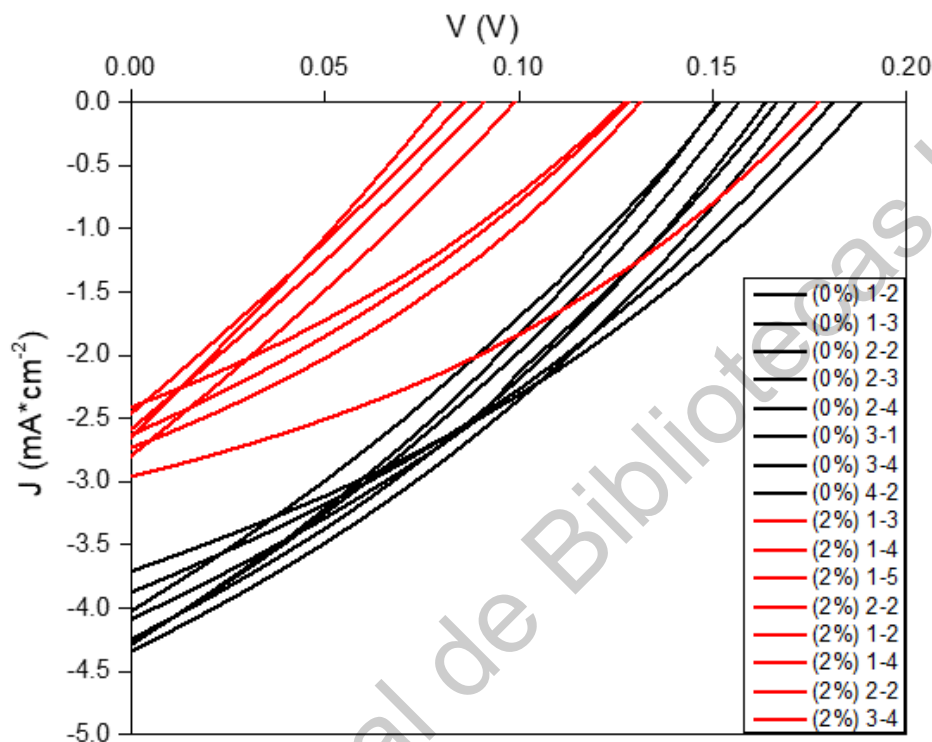


Figura 53. Curvas J-V de las celdas fabricadas con DCB como solvente.

Sin embargo, dadas las pruebas realizadas con las películas delgadas vistas en la sección 0, donde se observó ligera disminución del ancho de banda prohibida de las películas. (lo que conlleva a generación de excitones con fotones de menor energía) y mejoría en el transporte de portadores de carga, dado el incremento de la cristalinidad en las películas de la capa activa, lo cual se traduce, en teoría, a aumentos en la concentración de portadores generados.

Tabla 13. Indicadores estadísticos de las celdas fabricadas con DCB como solvente en la solución precursora de la capa activa.

Concentración de P3HT-OG	Indicadores estadísticos	J_{sc} (mA*cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	Ef (%)
0%	Máximo	-4.34	0.19	0.33	0.23
	Mínimo	-3.7	0.15	0.29	0.18
	Promedio	-4.08	0.17	0.31	0.21
	Desviación estándar	0.23	0.01	0.02	0.02
2%	Máximo	-2.96	0.18	0.40	0.18
	Mínimo	-2.41	0.08	0.23	0.5
	Promedio	-2.65	0.12	0.3	0.09
	Desviación estándar	0.18	0.03	0.05	0.04

Así pues, se puede considerar que la presencia del P3HT-OG genera defectos interfaciales entre las capas transportadora y la capa activa, así como defectos a escala nanométrica que producen recombinación. En cuanto al factor de llenado, el promedio y la desviación estándar tienen magnitudes similares, no siendo en el mismo caso en el máximo y el mínimo: el factor de llenado máximo de la celda sin composito añadido es menor que el de la celda con P3HT-OG, mientras que el mínimo es ligeramente menor en la celda sin composito. Finalmente, al compararse los parámetros de la eficiencia, el promedio es mayor en la celda sin P-OG añadido, y con desviación estándar menor. Esto pone en manifiesto la superioridad de la celda sin composito añadido.

Se realizó un análisis similar con las celdas realizadas con el solvente clorobenceno en la solución precursora de la capa activa. El desglose de las celdas se observa en la Figura 54. Se observa de manera rápida que las curvas de ambos sustratos son similares: tienen un grado de curvatura relativamente semejante, además que la región donde cortan con la ordenada al origen tanto en el eje de la diferencia de

potencial como de la densidad de corriente, es decir los parámetros de J_{sc} y V_{oc} están confinados en intervalos cortos, exactamente ubicados entre 4.3 y 5.7 mA/cm^2 en el eje de la densidad de corriente y 0.15 y 0.36 V en el eje de la densidad de corriente, aunque los datos del sustrato sin PTB7-OG añadido muestran menor varianza. Esto impacta en los parámetros de factor de llenado y eficiencia, lo cual se puede observar en los parámetros estadísticos resumidos en la Tabla 14. En cuanto al factor de llenado ambos sustratos muestran desviación estándar igual, mientras que todos los demás datos estadísticos son superiores en las celdas con composito añadido. De esto se interpreta que ambas celdas, en el caso del factor de llenado, muestran una distribución similar, aunque el sustrato con PTB7-OG añadido en la capa activa observa respuesta mayor con respecto a la celda sin composito. De la eficiencia se puede comentar que, dada una menor desviación estándar del sustrato al que se le adicionó PTB7-OG aunado con un dato de eficiencia mínima mayor con respecto a la celda sin composito, el efecto en este parámetro es de mejor respuesta.

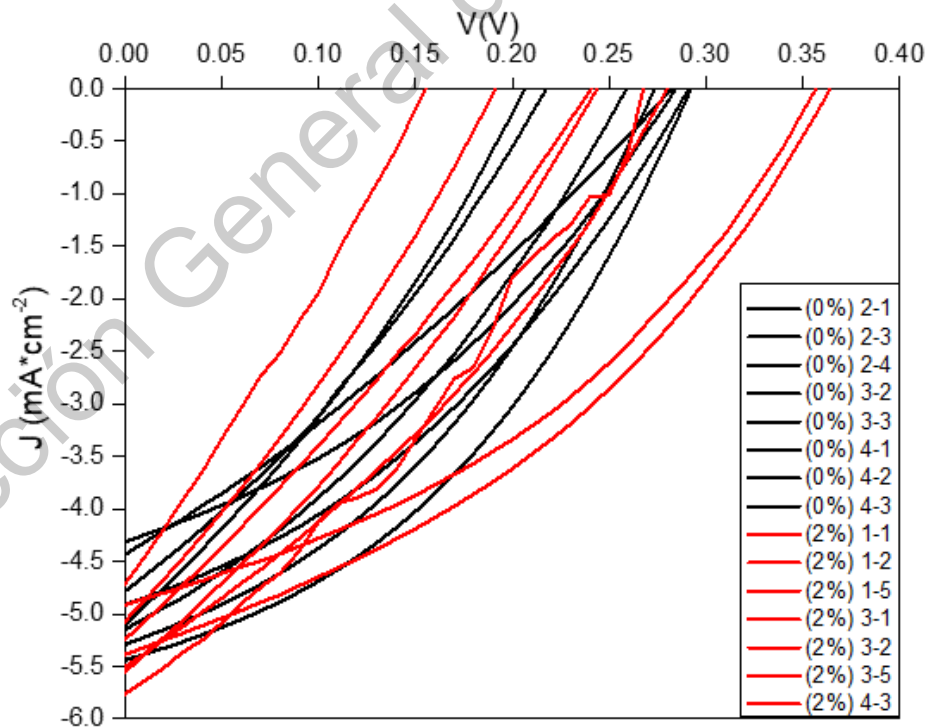


Figura 54. Curvas J-V de las celdas fabricadas con CB como solvente.

Así pues, dada la información analizada, se puede establecer qué, en el caso de las celdas con CB como solvente de la solución precursora, a la que se añadió PTB7-OG muestra un desempeño ligeramente mayor. En cuanto a la J_{sc} y el V_{oc} no se observan diferencias significativas en los máximos y en la desviación estándar, no siendo el caso en los mínimos y en el promedio, siendo este último dato una consecuencia de la diferencia de los mínimos, particularmente en el parámetro de V_{oc} . De esta información se interpreta que los portadores de carga que llegan a los electrodos no es significativamente diferente entre los dos sustratos.

Tabla 14. Indicadores estadísticos de las celdas fabricadas con CB como solvente en la solución precursora de la capa activa.

Concentración de PTB7-OG	Indicadores estadísticos	J_{sc} (mA*cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	Ef (%)
0%	Máximo	-5.55	0.36	0.40	0.73
	Mínimo	-4.71	0.16	0.26	0.20
	Promedio	-5.31	0.26	0.31	0.42
	Desviación estándar	0.35	0.06	0.05	0.17
2%	Máximo	-5.29	0.29	0.43	0.63
	Mínimo	-4.43	0.21	0.29	0.32
	Promedio	-4.88	0.27	0.36	0.47
	Desviación estándar	0.37	0.05	0.05	0.13

Para robustecer estas conclusiones, es necesario analizar la dispersión de los datos mediante el análisis de varianzas, para separar la aportación del tratamiento del ruido experimental, es decir, determinar qué tanto el ruido que proveen los métodos de depósito interfiere con las variables evaluadas (los efectos del solvente y de la concentración del óxido de grafeno) en la variable de respuesta (eficiencia de

conversión de energía de la celda solar). Dado que durante la experimentación se evaluaron dos factores cada uno con dos niveles, el modelo experimental utilizado se denomina 2^k , donde k es igual al número de niveles de cada factor, y se evaluaron los efectos de las varianzas en las medias de cada grupo experimental. Adicionalmente, se evaluaron los efectos de interacción entre los factores solvente y cantidad de óxido de grafeno. Bajo este modelo se contrastaron 3 pares de hipótesis estadísticas:

- H_{01} : No hay diferencia en medias de los efectos sobre la eficiencia de potencia de salida de los factores del óxido de grafeno al variar el solvente, en contra de que si hay diferencia en las medias del OG al variar el solvente, es decir, si hay o no interacción entre los factores
- H_{02} : No hay diferencia en las medias al variar el solvente, en contra de que si hay diferencia entre las medias, es decir, el efecto del solvente es relevante o no en la variable de respuesta.
- H_{03} : No hay diferencia entre las medias al variar la concentración del óxido de grafeno en contra de si hay diferencia, esto se comprueba si es estadísticamente significativo el añadir o no OG.

Los resultados del análisis de varianzas (ANDEVA) se muestran en la Tabla 15. La literatura recomienda evaluar primero H_{01} ; la hipótesis de interacción, que en la tabla se representa mediante la fila Solvente:OG. Utilizando significación estadística α de 5%, que no hay variación en las medias de la eficiencia al variar en conjunto el óxido de grafeno y el solvente, es decir, los efectos del OG y del cambio del solvente no muestran relación en la potencia de salida. Al ser los efectos de los factores independientes entre sí, se evalúan por separado los efectos en la variable de salida al variar los niveles en los factores. Utilizando la misma significancia estadística, se infiere que no hay evidencia estadística para determinar que la adición de 2% en peso con respecto al PTB7 de la capa activa provoca cambios en las medias de las celdas evaluadas, confirmando la hipótesis nula.

Tabla 15. Análisis de varianza de los efectos de los factores modificados en la variable de respuesta.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Estadístico de prueba (F_c)	Valor P ($>F$)
Solvente	1	0.7290	0.7290	60.529	$1.78 \cdot 10^{-8}$
OG	1	0.0319	0.0319	2.647	0.115
Solvente:OG	1	0.0282	0.0282	2.342	0.137
Residuales	28	0.3372	0.0120		

Esto se interpreta como que los defectos interfaciales tienen mayor efecto que la adición de OG en la eficiencia de potencia. Finalmente, al contrastar el Valor P de los efectos del solvente en la eficiencia de potencia eléctrica en contra del valor α utilizado, se tiene evidencia estadística de que la variación del solvente (diclorobenceno a clorobenceno) si tiene efecto en la variable de respuesta. Esto quiere decir que los efectos del cambio de solvente en la eficiencia de potencia de salida de la celda son mayores que el ruido experimental, los defectos interfaciales provocados por los métodos de depósito.

Estas observaciones se aprecian de forma más clara al revisar el gráfico de interacción entre la eficiencia de potencia de salida y la concentración de óxido de grafeno al variar el solvente utilizado, el cual se observa en la Figura 55. En este se muestra la interpretación del análisis estadístico: Al variar el solvente, hay un cambio en la eficiencia de salida. El sustrato realizado con diclorobenceno muestra menores eficiencias, tanto al omitir la adición de óxido de grafeno como al añadir este a la capa activa. La línea continua (CB en la gráfica) muestra apenas variación, mientras que la línea punteada (DCB), además de mostrar menor eficiencia de potencia de salida en los dos niveles de adición de OG, muestra caída de eficiencia al añadir óxido de grafeno. Este gráfico muestra que los defectos interfaciales provocados por el uso del clorobenceno, en adición a los provocados por el óxido de grafeno,

demeritan la eficiencia de la potencia de salida. Esto se relaciona con las conclusiones del ANDEVA, pues los tratamientos que muestran efectos en las medias de las poblaciones son los vistos en las celdas realizadas con diclorobenceno. El uso de este solvente si provoca una variación estadísticamente significativa, que causa pérdidas de eficiencia. A partir de este análisis, se puede concluir que al comparar los datos de los cuatro sustratos, la aplicación de clorobenceno como solvente resulta en mejores respuestas de las celdas realizadas. Esto puede deberse a que las características físico-químicas del solvente permiten un depósito más homogéneo, tanto a nivel macroscópico como microscópico, lo cual se traduce en menor presencia de trampas de portadores de carga como defectos interfaciales entre las capas transportadoras y la heterounión de la capa activa.

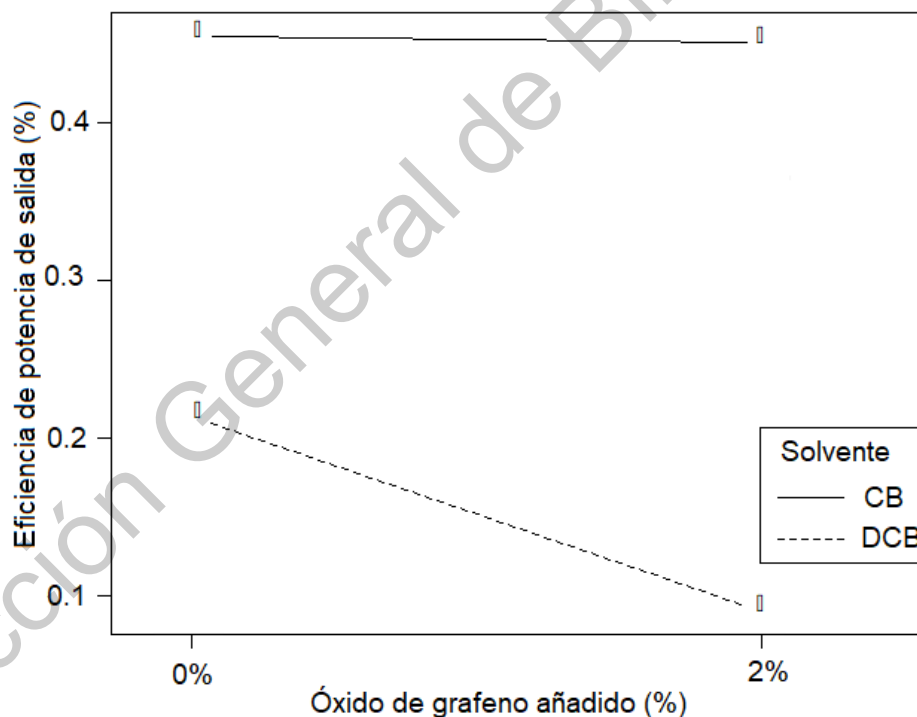


Figura 55. Gráfico de interacción del efecto del óxido de grafeno en la eficiencia de conversión al variar el solvente.

Así pues, es recomendable para trabajos futuros utilizar clorobenceno como solvente, tal como se observa ampliamente en la bibliografía consultada. En cuanto a la adición de óxido de grafeno, en los niveles utilizados, el ruido experimental es mayor al efecto de la modificación de la capa activa. Hay una sinergia negativa en el uso de DCB y OG, mostrando que los defectos interfaciales tienen mayor peso que el ordenamiento generado por la adición del composito. A partir de este análisis, se puede concluir que el efecto del óxido de grafeno, en estas cantidades en proporción del PTB7 de la capa activa, resulta trivial en la eficiencia de potencia de salida.

En resumen, se concluye que la adición de óxido de grafeno a la capa activa de la celda FTO/TiO₂/PTB7:OG:PC₇₁BM/MoO₃/Ag no muestra efectos de incremento en la eficiencia de salida en la capa activa, a pesar de lo visto en la sección 0. Esto se debe a que, aunque este composito incrementa el ordenamiento en la capa activa, genera defectos interfaciales al estar en contacto con las capas transportadoras de portadores de carga, ya sea de naturaleza estructural (formación de trampas de portadores) o eléctrica (incremento en la resistencia entre estas capas del dispositivo). Cuando se utiliza el solvente diclorobenceno, los defectos interfaciales propios de la aplicación de este solvente se ven incrementados por los provocados por la adición de P3HT-OG. Esto se considera una sinergia negativa, pues los defectos propios de cada tratamiento empeoran el desempeño del dispositivo. En caso del uso del solvente clorobenceno, el recomendado por el fabricante y la literatura, estos defectos no producen una diferencia significativa en el desempeño de la celda, siendo la variabilidad misma de los métodos de depósito la responsable de las aparentes mejorías que sugieren los datos estadísticamente descriptivos. Sin embargo, es necesario acotar que estos efectos están solo acotados a las concentraciones de óxido de grafeno utilizadas. Hay un estudio realizado a finales de 2018 publicado por el equipo encabezado Zheng [119], en el que se aplica la misma solución de PTB7-OG en clorobenceno en una celda con capa activa basada en PTB7, donde muestra resultados positivos. Estos se dan al incrementar la proporción de OG añadido, además de modificar el espesor de la capa activa. Además, las diferencias en los resultados se acentúan al utilizarse en este estudio

un dispositivo con diferentes materiales en las capas transportadoras y el ánodo. Así, es recomendable para obtener mejores resultados, estudiar estos mismos factores en futuros trabajos, para descartar o generalizar el uso de OG en este tipo de celdas.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

6. Conclusiones

Durante este trabajo de investigación se sintetizó óxido de grafeno mediante el método de Hummers mejorado, y se caracterizó ópticamente mediante espectroscopia UV-Vis de absorción, morfológicamente mediante espectroscopia Raman y microscopía electrónica de transmisión, y estructuralmente mediante difracción de rayos X y termogravimetría analítica y diferencial. Estos procedimientos mostraron respuestas características en el material sintetizado propias del óxido de grafeno, por lo que se considera exitosa esta síntesis. La caracterización óptica mostró además de las bandas de absorción típicas del óxido de grafeno, bandas propias de grupos funcionales de oxígeno con hibridación sp^3 . Esto también se observó en espectroscopia Raman, donde se estimó la relación de dominios de hibridación sp^3 con los de sp^2 , característicos de la lámina con carbonos en forma de panal propia del grafeno. Esta relación al ser de 0.93, muestra que el material está altamente oxidado. Esto se cuantificó mediante los análisis termogravimétricos, donde se calculó que el material tiene un 66% en peso de oxígeno. A través de la difracción de rayos X, se estimaron parámetros estructurales de diámetro promedio de las láminas ($7.8\mu\text{m}$), grado de apilamiento (entre 8 y 9 láminas), distancia interlaminar (0.8nm) y altura las láminas apiladas (7.3nm). Todos estos datos son característicos del óxido de grafeno. El diámetro de las láminas resultó conveniente para los propósitos de este trabajo, mientras que el grado de apilamiento sugirió que es necesario realizar tratamientos exfoliantes en el material para la aplicación deseada. La información obtenida de la microscopía electrónica de transmisión difirió de los datos estimados con la difracción de rayos X, aunque los datos estimados siguen siendo característicos del óxido de grafeno esto se debe de que para realizar esta caracterización fue necesario exfoliar el material para obtener monocapas. El patrón de electrones de área selecta es característico, y las imágenes del material muestran láminas con pliegues y arrugas, y al realizar microscopía electrónica de transmisión de alta resolución mostró un material amorfo, característico del óxido de grafeno. La presencia de pliegues y arrugas son útiles para los propósitos de este trabajo, pues denotan presencia de grupos

funcionales con hibridación sp^3 de los cuales se pueden apilar cadenas de PTB7. Esto, en conjunto el poco ordenamiento visto en el HRTEM, coincide con los datos estimados a partir de la espectroscopia Raman y la termogravimetría.

Para integrar el óxido de grafeno a la capa activa de la celda fue necesario realizar modificaciones al material, pues este es prácticamente insoluble en solventes apolares. Para esto, se funcionalizó el OG con polímeros semiconductores a partir de soluciones ternarias de solventes y posterior evaporación, obteniéndose así soluciones de P3HT-OG en diclorobenceno y posteriormente modificando esta metodología para obtener PTB7-OG en clorobenceno, las cuales se caracterizaron estructural y morfológicamente mediante espectroscopia Raman y microscopia electrónica de transmisión, y en ambas se muestra que el polímero respectivo se integró exitosamente al material. En la espectroscopia Raman, se observaron las bandas características de ambos polímeros se superponen a las bandas del óxido de OG, sin observar corrimiento de bandas y en ambos casos incremento de intensidad en bandas de hibridación sp^2 , esto siendo consecuencia del incremento en el ordenamiento de las cadenas de polímero sobre la lámina de OG. De esto se infirió que los polímeros se apilaron sobre las láminas por interacciones electrostáticas de los heteroátomos de los polímeros con la superficie del material, y por lo cual la integración fue exitosa. Esto es coincidente con las imágenes obtenidas por TEM, donde se observaron cúmulos apilados sobre las láminas. Al analizarse estas por HR-TEM, los cúmulos mostraron ordenamiento periódico, confirmando lo inferido en la espectroscopia Raman. Los patrones SAED observados refuerzan esta conclusión, al ser diferentes al característico del óxido de grafeno y a la vez permitiendo calcular la distancia interplanar, la cual es mayor en el material modificado. Esto mostró que la funcionalización del OG con P3HT fue exitosa, y que la modificación de este procedimiento para cambiar el P3HT por PTB7 y el diclorobenceno por clorobenceno también mostró resultados positivos para los objetivos de este trabajo.

Se aplicaron estas soluciones en películas delgadas de PTB7 preparadas por spin coater, en proporción de 0.5%, 1%, 1.5% y 2% en peso de OG en la solución con

respecto al peso del PTB7 además de una película sin P-OG con propósitos de control. Además, se utilizaron los dos solventes del óxido de grafeno funcionalizado en las soluciones precursoras de las películas delgadas, y se caracterizaron ópticamente mediante espectroscopia de absorción uv-vis. Se observó que el incremento en las bandas de absorción es proporcional a la cantidad de P-OG añadido, mientras que la presencia de este añadido no afecta significativamente el espesor de la película. Además, se relacionó el incremento en las bandas de absorción principales del PTB7 con el ordenamiento de las cadenas poliméricas en las películas delgadas, y por lo tanto siendo esta característica proporcional a la cantidad de P-OG añadido. Sin embargo, la adición de este material no afecta significativamente el ancho de banda prohibido característico del PTB7, observando que las estimaciones de esta magnitud se encuentran dentro del intervalo señalado en la literatura. Con esta información, se aplicó el P-OG en películas delgadas de PTB7:PC₇₁BM en proporción en peso de OG de 2% con respecto al PTB7, utilizándose ambos solventes y comparándose con películas sin P-OG. Al caracterizarse ópticamente mediante espectroscopia de absorción uv-vis, se comprobó que las películas con clorobenceno en la solución precursora muestran incremento en las bandas de absorción principales del PTB7 y por lo tanto en ordenamiento de los materiales en la película, siendo la película con 2% de PTB7-OG la mejor respuesta mostró. Se realizó con esta película una comparación de espectro Raman contra una película de PTB7 y otra con PTB7:PC₇₁BM, mostrando incremento en la intensidad de las bandas, lo cual confirma lo inferido acerca del ordenamiento de los materiales en la película. Sin embargo, no se observó variación significativa en el ancho de banda prohibida del material en la película delgada.

Con esta información, se realizaron celdas con estructura FTO/TiO₂/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag y FTO/TiO₂/PTB7:OG:PC₇₁BM/MoO₃/Ag, ambas con 2% de P-OG en peso de óxido de grafeno con respecto al PTB7, variando además el solvente en la solución precursora de la capa activa, utilizándose DCB y CB. En estas se evaluó su respuesta fotovoltaica mediante la obtención de las curvas J-V, y con esta información se calcularon los parámetros característicos de las celdas factor de llenado y eficiencia de conversión. Con esto se mostró que las

celdas con clorobenceno como solvente en la capa activa tienen mejores eficiencias, independientemente si hay OG añadido o no. Además, se observó que la adición de este material en las celdas preparadas con diclorobenceno disminuyó la eficiencia de la celda, mientras que en los dispositivos con clorobenceno no hay cambio evidente. Para obtener conclusiones a partir de estos datos, se contrastaron mediante análisis estadísticos descriptivos e inferenciales (medidas de tendencia central y de dispersión, y análisis de varianzas respectivamente). Estos análisis mostraron que la adición de óxido de grafeno, en estas proporciones, no mejora la eficiencia de conversión. Esto se atribuyó que, a pesar del mejoramiento del ordenamiento de los materiales en la capa activa, provoca defectos en las interfaces de la capa activa con las capas transportadoras. Debido a esto, la celda preparada con DCB disminuyó la eficiencia, mientras que, en las celdas con mejores respuestas, las preparadas con clorobenceno no hay diferencia estadísticamente significativa en cuanto el efecto de las nanoláminas de óxido de grafeno en la eficiencia de conversión de la celda solar. Sin embargo, para obtener conclusiones más generales, se necesita desarrollar en trabajos futuros proporciones mayores de óxido de grafeno, además de variar otras características del diseño de los dispositivos, como espesores de las diversas capas, o el estudio de la aplicación de otros materiales en las capas transportadoras y los electrodos, o aplicar óxido de grafeno en estas.

7. Referencias

- [1] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2018," 2019.
- [2] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2016," 2016.
- [3] C. Stefan and W. Krauter, "Introduction," in *Solar Electric Power Generation*, 1st ed., Heidelberg, Ed. Berlin: Springer, 2006, pp. 1–18.
- [4] A. Luque and S. Hagedus, *Photovoltaic Science Handbook of Photovoltaic Science*, 2da Ed. West Sussex, UK: Wiley, 2011.
- [5] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [6] C. E. Fritts, "On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use," *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.*, vol. XXVI, no. 156, pp. 465–472, 1883.
- [7] NREL, "Best Research Cell Efficiency Records," 2018. [Online]. Available: www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. [Accessed: 23-Aug-2017].
- [8] S. Rühle, "Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells," *Sol. Energy*, vol. 130, pp. 139–147, 2016.
- [9] R. Prieto Moreno, "httpenergias-renovables-y-limpias," *Paneles solares fotovoltaicos monocristalinos o policristalinos. ¿Sabemos cuál comprar?*, 2013. [Online]. Available: <http://energias-renovables-y-limpias.blogspot.mx/2013/04/que-panel-comprar-monocristalino-o-policristalino.html>. [Accessed: 26-Nov-2017].
- [10] D. Reynolds., G. Leies, L. Antes, and R. Marburger, "Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide," *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 2, pp. 533–534, 1954.
- [11] D. A. Jenny, J. J. Loferski, and P. Rappaport, "Photovoltaic Effect in GaAs p-n Junctions and Solar Energy Conversion," *Phys. Rev.*, vol. 101, no. 3, pp. 1208–1209, 1956.
- [12] B. Yan, G. Yue, J. M. Owens, J. Yang, and S. Guha, "Over 15 % Efficient Hydrogenated Amorphous Silicon Based Triple-Junction Solar Cells Incorporating Nanocrystalline Silicon," in *Proceedings of the 4th IEEE WCPEC*, 2006, pp. 1477–1480.

- [13] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, and C. L. Perkins, "19.9 % -efficient ZnO / CdS / CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 16, no. February, pp. 235–239, 2008.
- [14] X. Wu *et al.*, "High-Efficiency CTO / ZTO / CdS / CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells," in *17th European PVSEC*, 2001, no. October, pp. 995–1000.
- [15] DeltaVolt, "Celdas de a-Si, CdTe, CIGS," 2009. [Online]. Available: <http://deltavolt.pe/energia-renovable/energia-solar/paneles-solares/2009/10/15/188572.php>. [Accessed: 26-Nov-2017].
- [16] M. Wright and A. Uddin, "Solar Energy Materials & Solar Cells Organic — inorganic hybrid solar cells : A comparative review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 87–111, 2012.
- [17] H. Naarmann, "Polymers , Electrically Conducting," *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley, p. 20, 2014.
- [18] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, 1977.
- [19] OrgWorld, "Polymer conduction phenomena," 2014, 2014. [Online]. Available: <http://www.orgworld.org/conduction-in-polymers/>. [Accessed: 02-Apr-2019].
- [20] L. Yalçın and R. Öztürk, "Performance comparison of c-Si, mc-Si and a-Si thin film PV by PVsyst simulation," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 3–4, pp. 326–334, 2013.
- [21] Q. Liu *et al.*, "Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, pp. 894–904, 2009.
- [22] C. B. Nielsen, S. Holliday, H.-Y. Chen, S. J. Cryer, and I. McCulloch, "Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells," *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, no. 11, pp. 2803–2812, 2015.
- [23] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup, "A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 30, p. 5442, 2009.

- [24] A. Zanelli, P. Beccarelli, C. Monticelli, and H. M. Ibrahim, "Technical and Manufacturing Aspects in order to create a smart façade system with OPV integrated into ETFE foils," in *IASS-APCS 2012*, 2012, vol. 27, no. 2–3.
- [25] Y. Zhang, I. D. W. Samuel, T. Wang, and D. G. Lidzey, "Current Status of Outdoor Lifetime Testing of Organic Photovoltaics," *Adv. Sci.*, vol. 5, no. 8, 2018.
- [26] M. A. Arshad and A. K. Maaroufi, "Kinetic approach to degradation mechanisms in polymer solar cells and their accurate lifetime predictions," *J. Power Sources*, vol. 391, pp. 134–147, 2018.
- [27] H. Cao *et al.*, "Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells," *J. Power Sources*, vol. 264, pp. 168–183, 2014.
- [28] A. Uddin, M. Upama, H. Yi, and L. Duan, "Encapsulation of Organic and Perovskite Solar Cells: A Review," *Coatings*, vol. 9, no. 2, p. 65, 2019.
- [29] B. Walker, H. Choi, and J. Y. Kim, "Interfacial engineering for highly efficient organic solar cells," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 370–391, 2017.
- [30] Q. Wang, Y. Xie, F. Soltani-Kordshuli, and M. Eslamian, "Progress in emerging solution-processed thin film solar cells - Part I: Polymer solar cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 347–361, 2016.
- [31] M. K. Assadi, S. Bakhoda, R. Saidur, and H. Hanaei, "Recent progress in perovskite solar cells," no. October 2016, 2017.
- [32] F. Arabpour Roghabadi *et al.*, "Bulk heterojunction polymer solar cell and perovskite solar cell: Concepts, materials, current status, and opto-electronic properties," *Sol. Energy*, vol. 173, no. May, pp. 407–424, 2018.
- [33] E. G. Mrae and M. Kasha, "Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 7–9, 1958.
- [34] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. Galvin, and T. M. Miller, "Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 1, pp. 1104–1107, 1994.
- [35] M. Kasha, "Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates " 2," *Radiat. reseach*, vol. 20, no. 1, pp. 55–70, 1963.
- [36] R. M. Hochstrasser and M. Kasha, "Application of the exciton model to mono-

molecular lamellar systems,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 3, no. 4, pp. 317–331, 1964.

- [37] F. C. Spano and C. Silva, “H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 65, no. 1, pp. 477–500, 2014.
- [38] J. Carlos, E. Fernando, and F. Carlos, “benzodithiophene (PTB7) derivatives for organic solar cell applications,” *Org. Electron.*, vol. 33, pp. 246–252, 2016.
- [39] B. Ebenhoch, S. A. J. Thomson, K. Genevičius, G. Juška, and I. D. W. Samuel, “Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 22, pp. 62–68, 2015.
- [40] A. M. Nardes, M. Kemerink, M. M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, and R. A. J. Janssen, “Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, no. 5, pp. 727–734, 2008.
- [41] S. Liao, H. Jhuo, Y. Cheng, and S. Chen, “Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 34, pp. 4766–4771, 2013.
- [42] J. Chen, C. Cui, Y. Li, L. Zhou, and Q. Ou, “Single-Junction Polymer Solar Cells Exceeding 10 % Power Conversion Efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 1035–1041, 2014.
- [43] Y.-J. Jeon, J.-M. Yun, D.-Y. Kim, S.-I. Na, and S.-S. Kim, “Moderately reduced graphene oxide as hole transport layer in polymer solar cells via thermal assisted spray process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 296, no. 30, pp. 140–146, 2014.
- [44] Y. H. Kim, S. H. Lee, J. Noh, and S. H. Han, “Performance and stability of electroluminescent device with self-assembled layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) and polyelectrolytes,” *Thin Solid Films*, vol. 510, no. 1–2, pp. 305–310, 2006.
- [45] S. Chen, J. R. Manders, S.-W. Tsang, and F. So, “Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 46, p. 24202, 2012.

- [46] J. Bouclé, P. Ravirajan, and J. Nelson, "Hybrid polymer–metal oxide thin films for photovoltaic applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 30, p. 3141, 2007.
- [47] J. Bouclé and J. Ackermann, "Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using TiO₂ and ZnO nanostructures: recent progress and new concepts at the borderline," *Polym. Int.*, vol. 61, no. 3, pp. 355–373, 2012.
- [48] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong, "An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 22, pp. 1–4, 2008.
- [49] G. Wang, T. Jiu, P. Li, J. Li, C. Sun, and F. Lu, "In situ growth of columnar MoO₃ buffer layer for organic photovoltaic applications," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 1, pp. 29–34, 2014.
- [50] W. . Strehlow and E. L. Cook, "Compilation of band gaps in elemental and binary compounds semiconductors and insulators," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 2, no. 1, pp. 163–199, 1973.
- [51] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 5408–5427, 2012.
- [52] Z. Zhang, L. Wei, X. Qin, and Y. Li, "Carbon nanomaterials for photovoltaic process," *Nano Energy*, vol. 15, pp. 490–522, 2015.
- [53] T. F. Emiru and D. W. Ayele, "Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production," *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 74–79, 2017.
- [54] B. Y. Zhu *et al.*, "Graphene and Graphene Oxide : Synthesis , Properties , and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [55] C. Punckt, F. Muckel, and S. Wepfer, "The effect of degree of reduction on the electrical properties of functionalized graphene sheets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 023114, pp. 1–6, 2013.
- [56] M. Tokarczyk, G. Kowalski, A. M. Witowski, R. Kozi, K. Librant, and M. Aksienionek, "Structural and Electronic Properties of Graphene Oxide and

- Reduced Graphene Oxide Papers Prepared by High Pressure and High Temperature Treatment,” *Acta physica Pol.*, vol. 126, no. 5, pp. 1190–1194, 2014.
- [57] B. C. Brodie, “On the Atomic Weight of Graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, no. 0, pp. 249–259, 1859.
- [58] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [59] D. C. Marcano *et al.*, “Improved Synthesis of Graphene Oxide,” vol. 4, no. 8, 2010.
- [60] W. Konicki, M. Aleksandrak, and E. Mijowska, “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 123, pp. 35–49, 2017.
- [61] D. Zhou *et al.*, “Copper(II) chloride doped graphene oxides as efficient hole transport layer for high-performance polymer solar cells,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 44, pp. 176–182, May 2017.
- [62] J. Wang *et al.*, “Composition and annealing effects in solution-processable functionalized graphene oxide / P3HT based solar cells,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 23–24, pp. 2494–2500, 2010.
- [63] C. Vallés, P. Jiménez, E. Muñoz, A. M. Benito, and W. K. Maser, “Simultaneous Reduction of Graphene Oxide and Polyaniline: Doping-Assisted Formation of a Solid-State Charge-Transfer Complex,” *J. Phys. Chem.*, vol. 115, pp. 10468–10474, 2011.
- [64] A. Iwan *et al.*, “Electrochemical and photocurrent characterization of polymer solar cells with improved performance after GO addition to the PEDOT:PSS hole transporting layer,” *Sol. Energy*, vol. 146, pp. 230–242, 2017.
- [65] J. Niu *et al.*, “Graphene-oxide doped PEDOT: PSS as a superior hole transport material for high-efficiency perovskite solar cell,” *Org. Electron.*, vol. 48, pp. 165–171, 2017.
- [66] M. Hilal and J. I. Han, “Significant improvement in the photovoltaic stability of bulk heterojunction organic solar cells by the molecular level interaction of graphene oxide with a PEDOT: PSS composite hole transport layer,” *Sol.*

- Energy*, vol. 167, no. September 2017, pp. 24–34, 2018.
- [67] F. Zheng *et al.*, “Poly (3-hexylthiophene) coated graphene oxide for improved performance of bulk heterojunction polymer solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 44, pp. 149–158, 2017.
- [68] T. A. Amollo, G. T. Mola, and V. O. Nyamori, “High-performance organic solar cells utilizing graphene oxide in the active and hole transport layers,” *Sol. Energy*, vol. 171, no. June, pp. 83–91, 2018.
- [69] E. Istif *et al.*, “Conjugated Polymer Nanoparticle–Graphene Oxide Charge-Transfer Complexes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 23, pp. 1–10, 2018.
- [70] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, “Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 153, pp. 209–220, 2015.
- [71] R. Szostak, A. Morais, S. A. Carminati, S. V. Costa, P. E. Marchezi, and A. F. Nogueira, *Application of Graphene and Graphene Derivatives/Oxide Nanomaterials for Solar Cells*. Elsevier Inc., 2017.
- [72] D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis, and E. Kymakis, “Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 430, pp. 108–112, 2014.
- [73] W. Gao, “The chemistry of graphene oxide,” *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.*, pp. 61–95, 2015.
- [74] C. Lv *et al.*, “Optimizing the Crystallinity and Phase Separation of PTB7:PC 71 BM Films by Modified Graphene Oxide,” *J. Phys. Chem*, vol. 5, no. 122, pp. 2572–2581, 2018.
- [75] S. Saxena, T. A. Tyson, S. Shukla, E. Negusse, H. Chen, and J. Bai, “Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 1, pp. 3–6, 2011.
- [76] E. Kymakis and D. Konios, *Graphene Oxide-Like Materials in Organic and Perovskite Solar Cells*. Elsevier Inc., 2017.
- [77] F. Zheng *et al.*, “Poly(3-hexylthiophene) coated graphene oxide for improved performance of bulk heterojunction polymer solar cells,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 44, pp. 149–158, 2017.

- [78] S. A. Mayén-Hernández, F. Paraguay-Delgado, F. De Moure-Flores, G. Casarrubias-Segura, J. J. Coronel-Hernández, and J. Santos-Cruz, "Synthesis of TiO₂ thin films with highly efficient surfaces using a sol-gel technique," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 37, pp. 207–214, 2015.
- [79] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, 2006.
- [80] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite Raman Spectrum of Graphite," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, pp. 1126–1130, 1970.
- [81] A. Das, B. Chakraborty, and A. K. Sood, "Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence," vol. 31, no. 3, pp. 579–584, 2008.
- [82] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. Liu, and C. H. Voon, "Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method : Solvent Influence," *Procedia Eng.*, vol. 184, pp. 469–477, 2017.
- [83] L. Stobinski *et al.*, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD , TEM and electron spectroscopy methods Journal of Electron Spectroscopy and Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD , TEM and electron spectroscopy methods," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, no. August, pp. 145–154, 2014.
- [84] B. E. Warren, "X-Ray Diffraction in random layer lattices," *Phys. Rev.*, vol. 59, no. 9, pp. 693–698, 1941.
- [85] M. Ghorbani, H. Abdizadeh, and M. R. Golobostanfard, "Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 11, no. 2009, pp. 326–330, 2015.
- [86] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, and B. Mierzwa, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD , TEM and electron spectroscopy methods," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, pp. 145–154, 2014.
- [87] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, and R. S. Ruoff, "Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 9, pp. 3019–3023, 2011.
- [88] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical

- reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, pp. 1558–1565, 2007.
- [89] R. Yuan, J. Yuan, Y. Wu, L. Chen, H. Zhou, and J. Chen, “Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 416, pp. 868–877, 2017.
- [90] F. Otieno *et al.*, “Enhancement of organic photovoltaic device performance via P3HT:PCBM solution heat treatment,” *Thin Solid Films*, vol. 625, no. February, pp. 62–69, 2017.
- [91] Y. Chang, G. Han, Y. Xiao, H. Zhou, and J. Dong, “A comparative study of graphene oxide reduction in vapor and liquid phases,” *New Carbon Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 21–26, 2017.
- [92] B. T. Erb *et al.*, “Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer / Fullerene Films for Organic Solar Cells **,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 7, pp. 1193–1196, 2005.
- [93] L. Hartmann, K. Tremel, S. Uttiya, E. Crossland, and S. Ludwigs, “2D Versus 3D Crystalline Order in Thin Films of Regioregular Poly (3-hexylthiophene) Oriented by Mechanical Rubbing and Epitaxy,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 4047–4057, 2011.
- [94] A. A. Herzing, L. J. Richter, and I. M. Anderson, “3D Nanoscale Characterization of Thin-Film Organic Photovoltaic Device Structures via Spectroscopic Contrast in the TEM,” *J. Phys. Chem.*, vol. 114, no. 41, pp. 17501–17508, 2010.
- [95] L. F. Drummy, R. J. Davis, D. L. Moore, M. Durstock, R. A. Vaia, and J. W. P. Hsu, “Molecular-Scale and Nanoscale Morphology of P3HT : PCBM Bulk Heterojunctions: Energy-Filtred TEM and Low-Dose HREM,” *Chemistry Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 907–912, 2011.
- [96] M. J. M. Wirix, P. H. H. Bomans, M. M. R. Hendrix, H. Frederich, N. A. J. . Sommerdijk, and G. De With, “Visualizing Order in Dispersions and Solid State Morphology with CryoTEM and Electron Tomography: P3HT:PCBM Organic Solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 00, no. 1–3, p. 11 pp, 2013.
- [97] P. Favia, E. Voroshazi, P. Heremans, and H. Bender, “Investigation of aged

- organic solar cell stacks by cross-sectional transmission electron microscopy coupled with elemental analysis," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 2908–2919, 2013.
- [98] M. J. M. Wirix, P. H. H. Bomans, H. Friedrich, N. A. J. . Sommerdijk, and G. De With, "Three-Dimensional Structure of P3HT Assemblies in Organic Solvents Revealed by Cryo-TEM," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 2033–2038, 2014.
- [99] J. Clark *et al.*, "Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy," vol. 163306, no. 2009, pp. 2007–2010, 2014.
- [100] S. Woods, J. Razzell-hollis, and J. Kim, "Raman spectroscopy as an advanced structural nanoprobe for conjugated molecular semiconductors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 073001, p. 32 pp, 2017.
- [101] W. C. Tsoi, W. Zhang, J. R. Hollis, M. Suh, M. Heeney, and I. Mcculloch, "In-situ monitoring of molecular vibrations of two organic semiconductors in photovoltaic blends and their impact on thin film morphology In-situ monitoring of molecular vibrations of two organic semiconductors in photovoltaic blends and their impact on th," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 173302, no. 102, pp. 1–5, 2013.
- [102] J. Razzell-hollis, J. Wade, W. C. Tsoi, Y. Soon, J. Durrant, and J. Kim, "Photochemical stability of high efficiency PTB7:PC70BM solar cell blends," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 47, pp. 20189–20195, 2014.
- [103] J. Zhang *et al.*, "Nanoscale Structure – Property Relationships in Low-Temperature Solution-Processed Electron Transport Layers for Organic Photovoltaics," *Cryst. Growth Desing*, vol. 17, no. 12, pp. 6559–6564, 2017.
- [104] L. Biniek *et al.*, "Structure and Charge Transport Anisotropy of Polythieno - by High-Temperature Rubbing," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 10, pp. 1–8, 2018.
- [105] P. L. Han, A. Viterisi, J. Ferre-Borrull, J. Pallarés, and L. F. Marsal, "Morphology-driven photocurrent enhancement in PTB7/PC71BM bulk heterojunction solar cells via the use of ternary solvent processing blends,"

- Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 41, pp. 229–236, 2017.
- [106] B. Y. Liang *et al.*, “For the Bright Future — Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%,” *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 135–138, 2010.
- [107] V. Savikhin *et al.*, “Morphological, Chemical, and Electronic Changes of the Conjugated Polymer PTB7 with Thermal Annealing Morphological, Chemical, and Electronic Changes of the Conjugated Polymer PTB7 with Thermal Annealing,” *iScience*, vol. 2, pp. 182–192, 2018.
- [108] H. Yin *et al.*, “Bulk-heterojunction solar cells with enriched polymer contents,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 40, pp. 1–7, 2017.
- [109] R. Sharma *et al.*, “Photo-physics of PTB7, PCBM and ICBA based ternary solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 34, pp. 111–117, 2016.
- [110] D. Barreiro-argüelles *et al.*, “Stability study in organic solar cells based on PTB7 : PC 71 BM and the scaling effect of the active layer,” *Sol. Energy*, vol. 163, no. March, pp. 510–518, 2018.
- [111] M. B. Upama *et al.*, “High performance semitransparent organic solar cells with 5% PCE using non-patterned MoO₃/Ag/MoO₃anode,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 2, pp. 298–305, 2017.
- [112] Ossila Ltd., “<https://www.ossila.com/products/ptb7>.”
- [113] T. Supasai, V. Amornkitbamrung, C. Thanachayanont, I. Tang, T. Sutthibutpong, and N. Rujisamphan, “Visualizing nanoscale phase morphology for understanding photovoltaic performance of PTB7 : PC71BM solar cell,” *Appl. Surf. Sci.*, 2017.
- [114] C. Lv *et al.*, “Optimizing the Crystallinity and Phase Separation of PTB7 : PC BM Films by Modified Graphene Oxide Optimizing the Crystallinity and Phase Separation of PTB7 : PC 71 BM Films by Modified Graphene Oxide,” *J. Phys. Chem.*, 2018.
- [115] D. E. Motaung, G. F. Malgas, and C. J. Arendse, “Comparative study: The effects of solvent on the morphology, optical and structural features of regioregular poly(3-hexylthiophene):fullerene thin films,” *Synth. Met.*, vol. 160, no. 9–10, pp. 876–882, 2010.

- [116] A. Chunder, J. Liu, and L. Zhai, "Reduced Graphene Oxide / Poly- (3-hexylthiophene) Supramolecular Composites a," pp. 380–384, 2010.
- [117] J. Cruz-Gómez, "Desarrollo de una celda solar híbrida basada en PTB7 dopada con nano partículas de CdS y FeS₂," Universidad Autónoma de Querétaro, 2018.
- [118] A. Matus *et al.*, "Poly - 3 - hexylthiophene doped with iron disulfide nanoparticles for hybrid solar cells," *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 8, pp. 1–9, 2019.
- [119] C. Lyu *et al.*, "Functionalized Graphene Oxide Enables a High-Performance Bulk Heterojunction Organic Solar Cell with a Thick Active Layer," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, pp. 6238–6248, 2018.