



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

“Desarrollo de Celdas Solares Orgánica, Híbrida y de Perovskita Utilizando los Polímeros PTB7 y P3HT y el Material MAPbX_3 ”

Tesis

Que como parte de los requisitos para

obtener el Grado de

Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta

Jorge Cruz Gómez

Dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Querétaro, Qro. a 8 de agosto del 2022



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Doctorado en Ciencias de la Energía

“Desarrollo de Celdas Solares Orgánica, Híbrida y de Perovskita Utilizando los Polímeros PTB7 y P3HT y el Material MAPbX₃”

Tesis

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

Presenta

Jorge Cruz Gómez

Dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Dr. José Santos Cruz

Presidente

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Secretario

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván

Vocal

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Suplente 1

Dr. Rufino Nava Mendoza

Suplente 2

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Fecha de aprobación por el Consejo Universitario (agosto 2022)

México

DEDICATORIAS

A mi Familia: Norma, Cynthia y Jorge por su enorme apoyo.

A los Buenos Amigos: Karen y Arthur, gracias por todo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. José Santos por su apoyo y dirección durante el desarrollo de este proyecto. Además, agradezco las valiosas aportaciones de la Dra. Sandra A. Mayén y del Dr. Francisco J. de Moure.

Hago un reconocimiento al Consejo Nacional de Ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca de doctorado que me fue otorgada. Fue de enorme utilidad para el cumplimiento de los objetivos marcados en el proyecto.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE	3
I. Planteamiento Del Problema Y Justificación	4
II. Antecedentes	7
II.1 Estado sólido	7
II.2 Redes de Bravais	7
II.3 Planos cristalográficos e índices de Miller	9
II.4 Semiconductores	13
II.4.1 La unión p-n	19
II.4.2 Óxidos conductores transparentes	21
II.5 Celdas solares orgánicas	22
II.5.1 Funcionamiento de una celda solar orgánica	24
II.6 Parámetros de operación de celdas solares	26
II.7 Las ecuaciones del funcionamiento de una celda solar	28
II.8 Paneles y celdas solares de área grande	30
III. Hipótesis	32
IV. Objetivos	32
IV.1 Objetivo general	32
IV.2 Objetivos particulares	32
V. Material Y Métodos	33
V.1 Equipos y materiales	33
V.2 Síntesis de los materiales	35
V.3 Diseño sobre los sustratos de vidrio con FTO	36
V.4 Desarrollo de películas de las celdas solares propuestas	37
V.5 Mejora de parámetros de desempeño de celdas solares	42
V.6 Cálculo de resistencias en serie y paralelo de las celdas solares	42
V.7 Mejora en resistencia en serie de celdas solares	43
V.8 Diseño y construcción de prototipo de panel solar	43

VI.	Resultados Y Discusión	46
VI.1	Síntesis de los materiales	46
VI.1.1	Nanopartículas de TiO ₂	46
VI.1.2	Puntos cuánticos de CdSe	49
VI.1.3	Puntos cuánticos de PbS	53
VI.1.4	Diseños sobre sustratos de FTO	58
VI.1.5	Condiciones para fabricar las celdas solares	58
VI.2	Cálculo de las resistencias en serie y en paralelo	65
VI.3	Mejora de la resistencia en serie de celdas solares	71
VI.4	Diseño y construcción del prototipo de panel solar	80
VII.	Conclusiones	84
VII.1	Trabajo a futuro derivado de este proyecto	85
VIII.	Referencias	86
IX.	Anexos	98
IX.1	Anexo 1. Técnicas de caracterización utilizadas	98
IX.1.1	Curvas IV	98
IX.1.2	Difracción de rayos X	101
IX.1.3	Espectroscopia de impedancia	102
IX.1.4	Espectroscopia Raman	105
IX.1.5	Espectroscopia UV-Vis	106
IX.1.6	Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y HRTEM	109
IX.2	Anexo 2. Técnicas de depósito utilizadas	112
IX.2.1	Depósito físico de vapor (PVD)	112
IX.2.2	Spin coating	113

INDICE DE TABLAS

Tabla I	Trabajos de 2017 y anteriores realizados sobre celdas solares orgánicas	5
Tabla II	Equipos utilizados	33
Tabla III	Materiales	34
Tabla IV	Cálculo de tamaños de CdSe QD utilizando la fórmula empírica	51
Tabla V	Cálculo de tamaños de PbS QD utilizando fórmula empírica	55
Tabla VI	Resumen del trabajo realizado en la búsqueda de las mejores condiciones para depositar las películas de la celda solar de PTB7	60
Tabla VII	Resumen del trabajo realizado en la búsqueda de las mejores condiciones para depositar las películas de la celda solar con P3HT	64
Tabla VIII	Ejemplo de cuadro de resultados para el ajuste de datos de impedancia de una celda solar utilizando el modelo CPE	68
Tabla IX	Resumen de los parámetros de las celdas solares con diferentes porcentajes de PbS QD	75
Tabla X	Parámetros promedio de las celdas de 0.25 y 9 cm ²	81
Tabla XI	Especificaciones de simulador solar utilizado (Oriel-Instruments, 2013)	99
Tabla XII	Especificaciones de Spin Coater modelo FACT1.1 de Ossila (Kingsley, 2020)	115

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Grafica de los resultados de la búsqueda de artículos relacionados con celdas solares de área grande	6
Figura 2	Las 14 redes de Bravais (http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/bravais.html)	8
Figura 3	Ejemplos de planos cristalográficos y sus índices de Miller (Tilley, 2013)	10
Figura 4	Gráfica del comportamiento de la energía potencial entre dos átomos vecinos dentro de un cristal, en función de su separación (Razeghi, 2009)	11
Figura 5	Diagrama típico de fonones para el sistema diatómico tridimensional (Razeghi, 2009)	13
Figura 6	Esquema de la estructura de bandas en a) metales, b) semiconductores y c) aislantes (Gurevich y Meléndez-Lira, 2013)	17
Figura 7	Estructura de las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y de conducción mostradas en un diagrama de energía vs momento (Rockett, 2008)	18
Figura 8	Diagrama del establecimiento del potencial en la interfaz de la unión p-n (Rockett, 2008)	20
Figura 9	Esquema de la unión p-n con polarización directa (Sze y Lee, 2012)	21
Figura 10	Esquema de la deslocalización de electrones para un material con dobles enlaces conjugados (benceno) (Tress, 2014)	24
Figura 11	Diagrama del funcionamiento de una celda solar orgánica	25
Figura 12	Graficas J-V y P-V de una celda solar típica	26
Figura 13	Diagrama simplificado del circuito equivalente de una celda solar (Ortiz-Conde y col., 2006)	27

Figura 14	Sistema de generación eléctrica utilizando paneles solares (Smets y col., 2016)	31
Figura 15	Diseños de sustratos para las celdas solares de 3 y 9 cm ²	36
Figura 16	Esquema de las películas que forman la celda solar FTO/TiO ₂ /PTB7:PC70BM/MoO ₃ /Ag	37
Figura 17	Esquema de la celda solar con estructura FTO/TiO ₂ /PTB7: QD/MoO ₃ /Ag	40
Figura 18	Esquema eléctrico del panel solar	44
Figura 19	Imagen del panel solar terminado (lado de las conexiones)	45
Figura 20	Espectro de absorción UV-Vis y gráfica de estimación del ancho de banda prohibida en la película de TiO ₂	47
Figura 21	Difractograma de TiO ₂ en polvo	48
Figura 22	Diagrama de Williamson para obtener el tamaño de cristalito del TiO ₂	49
Figura 23	Espectroscopía UV-Vis de CdSe QD en solución de tolueno y gráfica de estimación de ancho de banda prohibida mediante método de Tauc	50
Figura 24	Espectro Raman de CdSe QD de diferentes tamaños (Cruz-Gómez y col., 2021)	52
Figura 25	a) Difractograma de CdSe QD de 3.0 nm y b) Deconvolución de la región del difractograma entre los 18 y 30 grados en el eje 2 θ (Cruz-Gómez y col., 2021)	53
Figura 26	Espectros UV-Vis y estimado de ancho de banda prohibida para PbS QD sintetizados a 50, 70, 90 y 120 °C	54
Figura 27	a) Imagen TEM de PbS QD 90 °C, b) histograma de distribución de tamaños de los QD utilizando la imagen a), c) Imagen HRTEM de PbS QD mostrando algunas distancias Inter planares y d) Imagen SAED de PbS QD	56

Figura 28	Espectro Raman de PbS QD en película utilizando láser de 532 nm	57
Figura 29	Diseño sobre el FTO utilizando estaño y ácido clorhídrico	58
Figura 30	Celda solar mejorada FTO/PFN/PTB7:PC70BM/MoO ₃ /Al	63
Figura 31	Mejor celda FTO/TiO ₂ /TiO ₂ -p: P3HT/P3HT:PC70BM/MoO ₃ /Ag	65
Figura 32	Obtención de las resistencias en serie y en paralelo de una celda solar mediante el ajuste de datos de impedancia con modelos de Randles y CPE, ajuste mostrado sobre gráficas de Bode (izq.) y Nyquist (der.)	67
Figura 33	Modelos CPE y Randles utilizados en el ajuste de los datos de impedancia de las celdas solares	68
Figura 34	Modelo para estimar las resistencias en serie y en paralelo de una celda solar utilizando las mediciones JV en oscuro (Nolasco y col., 2014)	69
Figura 35	Ejemplo del uso del modelo JV en oscuro para estimar el valor de las resistencias en serie y en paralelo de una celda solar	70
Figura 36	Comparativo de los resultados de las resistencias en serie utilizando los métodos de impedancia y del modelo JV en oscuro	71
Figura 37	Niveles energéticos de los puntos cuánticos de CdSe (Jasieniak y col., 2011) (izq.) y diagrama energético de la celda base (der.)	72
Figura 38	Niveles energéticos de los puntos cuánticos de PbS (Jasieniak y col., 2011) (izq.) y diagrama energético de la celda base (der.)	73
Figura 39	Diagrama de la inclusión de los diferentes porcentajes de PbS QD de 3.9 nm en la celda solar con PTB7	74

Figura 40	Resumen de los parámetros de las celdas solares con inclusión de diferentes porcentajes de PbS QD	76
Figura 41	Espectros UV-Vis de transmitancia de las películas de bismuto, cobre y plata depositadas sobre FTO	77
Figura 42	Espectros UV-Vis de transmitancia de las películas de bismuto, cobre y plata depositadas sobre FTO; y de las correspondientes capas activas sobre FTO y cada metal más PFN	78
Figura 43	Efecto en la celda solar de utilizar películas de plata (izq.) y películas de cobre y bismuto (der.)	79
Figura 44	Mejor celda obtenida al utilizar una película de metal sobre el FTO	79
Figura 45	Depósitos sobre vidrio claro de cobre, plata y bismuto en rejillas (izq.), rejilla (centro) y media rejilla (der.)	80
Figura 46	a) diagrama JV para las celdas de 0.25 cm^2 y b) diagrama JV para las celdas de área grande (9 cm^2)	82
Figura 47	Imágenes de la medición del panel solar	83
Figura 48	Imagen de simulador solar Oriel LCS-100 (Newport Corporation, 2017)	99
Figura 49	Imagen de las conexiones para medir las celdas solares utilizando el simulador solar y la fuente marca Keithley modelo 2450	100
Figura 50	a) Diagrama de Nyquist correspondiente al modelo Randles y b) modelo Randles (Murer y Diard, 2021)	104
Figura 51	Conexiones para la medición de impedancia de una celda solar con equipo GAMRY 1000	104
Figura 52	Esquema de transiciones para un átomo aislado y su espectro UV-Vis (Owen, 2000)	107

Figura 53	Transiciones energéticas en una molécula y su espectro UV-Vis (Owen, 2000)	107
Figura 54	Diagrama del espectrofotómetro UV-Vis (Thermo-Fisher-Scientific, 2009)	109
Figura 55	Interacción de haz de electrones con muestra entre 500 y 1000 Å de espesor	110
Figura 56	Esquema de microscopio electrónico de transmisión	111
Figura 57	a) Equipo PVD y b) Cámara del equipo PVD	113
Figura 58	Imagen del equipo spin coater (Kingsley, 2020)	114

RESUMEN

En este documento se presenta el trabajo realizado para la obtención de grado de Dr. en Ciencias de la Energía. El trabajo se enfocó en la obtención de celdas solares de área grande; mismas que representan un paso importante para la fabricación de paneles solares. También se obtuvo un prototipo de panel solar como parte del cumplimiento de los objetivos del proyecto. Después de trabajar con los materiales propuestos, se mejoró la eficiencia de la celda solar orgánica desde 2.8 hasta 5.0%. Para alcanzar estas eficiencias se trabajó sobre las resistencias en serie mediante el uso de los metales propuestos (plata, cobre y bismuto) y los puntos cuánticos (PbS y CdSe). Los metales propuestos se utilizaron de la manera en que llegaron del proveedor; en tanto que los puntos cuánticos fueron obtenidos mediante síntesis química coloidal. Los PbS-QD se obtuvieron con ácido oleico como ligante y en los CdSe-QD se utilizó trioctil-fosfina para este fin. En la caracterización de los materiales sintetizados se utilizó: espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, efecto Hall, Microscopia TEM y microscopia HRTEM. Para el crecimiento de las películas que componen las celdas se utilizaron dos técnicas. Spin coating para la capa transportadora de electrones y la capa activa, y evaporación al vacío para la capa transportadora de huecos y el contacto superior. Se logró disminuir la resistencia en serie desde 19.2 hasta 17.4 Ohm con los PbS QD (con %PCE de 5.15, FF = 0.628, Voc = 0.738 V y Jsc de 11.15 mA/cm²). Y hasta 11.3 Ohm con una película de bismuto sobre el FTO (con %PCE de 5.4, FF=0.63, Voc = 0.72 V y Jsc = 11.15 mA/cm²). Finalmente, con la celda mejorada con bismuto, se construyeron 16 celdas de 9 cm². Se fabricó un prototipo de panel solar que presentó una respuesta de voltaje abierto de 0.83 V, al ser iluminado con una lámpara de diodos.

Palabras Clave: Celdas Solares Orgánicas, Celdas de Área Grande, Panel Solar, PTB7, Resistencias en Serie.

ABSTRACT

This document presents the work realized to obtain a PhD degree in Energy Sciences. The work focused on obtaining large-area solar cells; They represent an important step for the manufacture of solar panels. A prototype of a solar panel was also obtained as part of the fulfillment of the project objectives. After working with the proposed materials, the efficiency of the organic solar cell was improved from 2.8 to 5.0%. To achieve these efficiencies, we worked on the resistances in series, using the proposed metals on FTO (silver, copper, and bismuth) and quantum dots (PbS and CdSe). The proposed metals were used as they came from the supplier, while the quantum dots were obtained by colloidal chemical synthesis. The PbS-QD were obtained with oleic acid as ligand and in the CdSe-QD trioctyl-phosphine was used for this purpose. In the characterization of the synthesized materials, UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, Hall effect, TEM microscopy and HRTEM microscopy were used. For the growth of the films that make up the cells, two techniques were used. Spin coating for electron transport layer and active layer, and vacuum evaporation for hole transport layer and top contact. It was possible to reduce the resistance in series from 19.2 to 17.4 Ohm with the PbS QD (with %PCE of 5.15, FF = 0.628, Voc=0.738 V and Jsc of 11.15 mA/cm²). And up to 11.3 Ohm with a bismuth film on the FTO (with %PCE of 5.4, FF = 0.63, Voc = 0.72 V and Jsc = 11.15 mA/cm²). Finally, with the cell improved with bismuth, 16 cells of 9 cm² were made. A prototype solar panel was manufactured which presented an open voltage response of 0.83 V, when illuminated with a diode lamp.

Keywords: Large Area Cells, Organic Solar Cells, PTB7, Series Resistors, Solar Panel.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE

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

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



M. C. Jorge Cruz Gómez

Correo: jorge_jcg@icloud.com

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

El avance de la civilización y el consiguiente aumento en la demanda de energía ha traído grandes retos para la obtención de dicha energía mediante fuentes con menor efecto sobre el medio ambiente. Las fuentes que se ajustan al criterio anterior se conocen como energías renovables; y dentro de estas la energía solar es la de mayor potencial pudiendo por si sola proveer toda la energía necesaria. A pesar del enorme esfuerzo realizado en su desarrollo aún hay mucho camino por recorrer para ingresar a una eficiente y competitiva industria energética. Entre las celdas solares de reciente estudio se encuentran las celdas orgánicas, las cuales tienen potencial para llegar en un futuro próximo a contribuir en la obtención de energía a bajo costo.

Una de las ventajas ampliamente difundidas, que sirve como soporte para la enorme cantidad de estudios realizados sobre las celdas orgánicas, es que se pueden depositar sobre una gran variedad de sustratos y en particular sobre sustratos poliméricos de gran área. Lo que llevaría al uso del proceso roll to roll (R2R); que potencialmente haría a las celdas baratas y por lo tanto competitivas comercialmente. Para implementar estas celdas al nivel comercial se requiere el desarrollo de prototipos de paneles solares, los cuales son arreglos en serie y en paralelo de dichas celdas. Estos arreglos requieren celdas solares de área grande; debido a que estas permiten un diseño simple de las interconexiones.

El escalamiento de las celdas solares orgánicas, del nivel laboratorio al nivel comercial, ha sido estudiado desde la primera década del presente siglo. En 2009 Choi y col. (Choi y col., 2009) encontraron que la disminución en la eficiencia de las celdas solares durante el escalamiento se debe al incremento de las pérdidas debidas a la resistencia en serie, en específico, a la resistencia del óxido conductor transparente (TCO), el cual tiene el mayor efecto en dicha pérdida de potencia. Existen algunos otros retos en los cuales hay importantes avances, tales como utilizar técnicas de depósito que sean escalables y viables a nivel industrial.

Al revisar los trabajos anteriores al año 2017, respecto a las celdas solares orgánicas, se encontró que las áreas con las cuales se trabajó fueron de 25 mm² y menores siendo la mayoría entre 7 mm² y 9 mm². De manera que se requiere de un mayor esfuerzo enfocado en las celdas solares de área grande para así dar el salto hacia los paneles solares. No se tiene un consenso preciso respecto al tamaño mínimo para considerar área grande, aquí se definen como de 3 cm² y mayores. En la Tabla I se muestran algunos trabajos del año 2017 y anteriores, se especifica el área de la celda, la eficiencia obtenida y los materiales utilizados en la capa activa. La revisión de esta tabla indica que dichos trabajos, en su mayoría, no estaban enfocados en la búsqueda de conocimiento para implementar la fabricación de paneles solares mostrando tan solo 3 trabajos con área mayor a 1 cm². En este proyecto se trabajó con dos polímeros donadores y puntos cuánticos en la búsqueda de aportar en el desarrollo de las celdas solares orgánicas e híbridas de área grande.

Tabla I. Trabajos de 2017 y anteriores realizados sobre celdas solares orgánicas.

Referencia	PCE %	Capa activa	Área de celda solar (cm ²)
Choi y col., 2015	2.40	P3HT: ICBA	9.300
Kim y col., 2015	7.76	PTB7:PC71BM	0.114
Ebenhoch y col., 2015	6.90	PTB7:PC71BM	0.080
Kniepert y col., 2015	9.10	PTB7:PC71BM	0.010
Bracher y col., 2015	4.55	PCDTBT: PC70BM	0.026
Lin y col., 2015	7.29	PTB7-TH: PC 71 BM	0.040
Park y col., 2016	2.87	PV-D4610:PC70BM	100.000
Pearson y col., 2016	7.30	PBDTTT-EFT: PC71BM	0.045
Li y col., 2016	9.04	PTB7:PC71BM	0.040
Wang y col., 2016	8.09	PTB7: PC71BM	0.020
Zhao y col., 2016	8.84	PTB7:PC71BM	0.090
Zhang y col., 2016	0.65	pBTTT: PC71BM	0.100
Liu y col., 2016	8.90	PTB7-Th: PC 70 BM	0.030
Supasai y col., 2017	4.88	PTB7:PC71BM	0.400
Chen y col., 2017	9.11	PTB7:PC71BM	0.160
Fan y col., 2017	4.44	P3HT:PC71BM	0.020
Lu y col., 2017	6.51	PTB7-Th: PC71BM	2.250

También se realizó una búsqueda con las palabras clave “large area solar cells” en los sitios de internet comúnmente utilizados. Se restringió la búsqueda entre los años 2005 y 2021, la información obtenida se muestra en la Figura 1. En dicha figura se observa el incremento en el interés por las celdas solares de área grande, siendo notable y constante el incremento en el número de artículos encontrados a medida que nos acercamos al presente año.

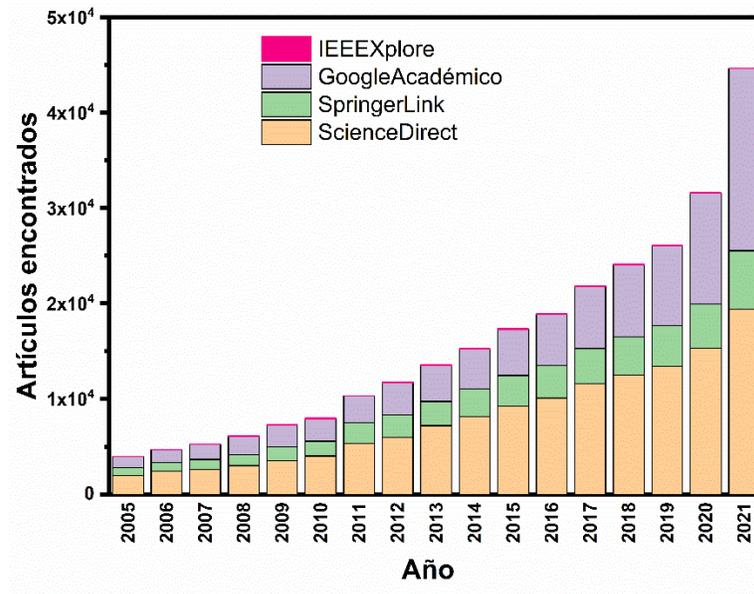


Figura 1. Grafica de los resultados de la búsqueda de artículos relacionados con celdas solares de área grande.

Como se observa en los resultados de la búsqueda el interés por este campo de estudio ha ido en aumento. Es de esperar que así continúe hasta que se tenga una solución viable al problema de escalamiento de las celdas solares que tiene como principal reto la disminución de la resistencia del óxido conductor transparente.

II.ANTECEDENTES

II.1 Estado sólido

En la clasificación más simple de la materia; un material se puede identificar como sólido, líquido o gaseoso. Esta clasificación depende de las condiciones de temperatura y presión a las cuales sea revisado dicho material. En general se toman condiciones estándar para definir un material en esta clasificación; así como para obtener los valores de muchas propiedades físicas, químicas y termodinámicas; estas condiciones estándar son 25 °C (298.15 K) y 1 bar (10⁵ Pa).

El interés de este trabajo es principalmente en el estado sólido debido a que los dispositivos a fabricar están formados por diversas películas delgadas, todas ellas en estado sólido. Una primera mirada dentro de los materiales sólidos nos permite dividirlos en cristalinos y amorfos. Un material cristalino es aquel formado por repetición infinita en el espacio de un modelo mínimo conocido como celda unitaria. Mas formalmente una estructura cristalina está constituida por una red tridimensional imaginaria, a manera de ejes de coordenadas con líneas en los ejes identificando las unidades, y un motivo formado por una cierta cantidad de átomos, uno para la celda unitaria conocida como primitiva. Para su análisis matemático se utiliza un conjunto de vectores base que generan por combinación lineal cualquier posición de la celda unitaria en la red cristalina (Askeland y col., 2012).

II.2 Redes de Bravais

En tres dimensiones existen 14 redes posibles conocidas como redes de Bravais, (ver Figura 2), definidas por tres vectores y los tres ángulos entre ellos. Todo el espacio se llena con cualquiera de estas redes mediante combinaciones lineales de la forma:

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad (2-1)$$

donde r es el vector de posición de cada nuevo punto de la red; h, k y l son números enteros, y a, b y c es el conjunto base de vectores unitarios. Sobre esa red tridimensional se coloca el átomo o grupo de ellos, de esta manera se tiene el modelo matemático para describir cualquier material cristalino perfecto (Razeghi, 2009).

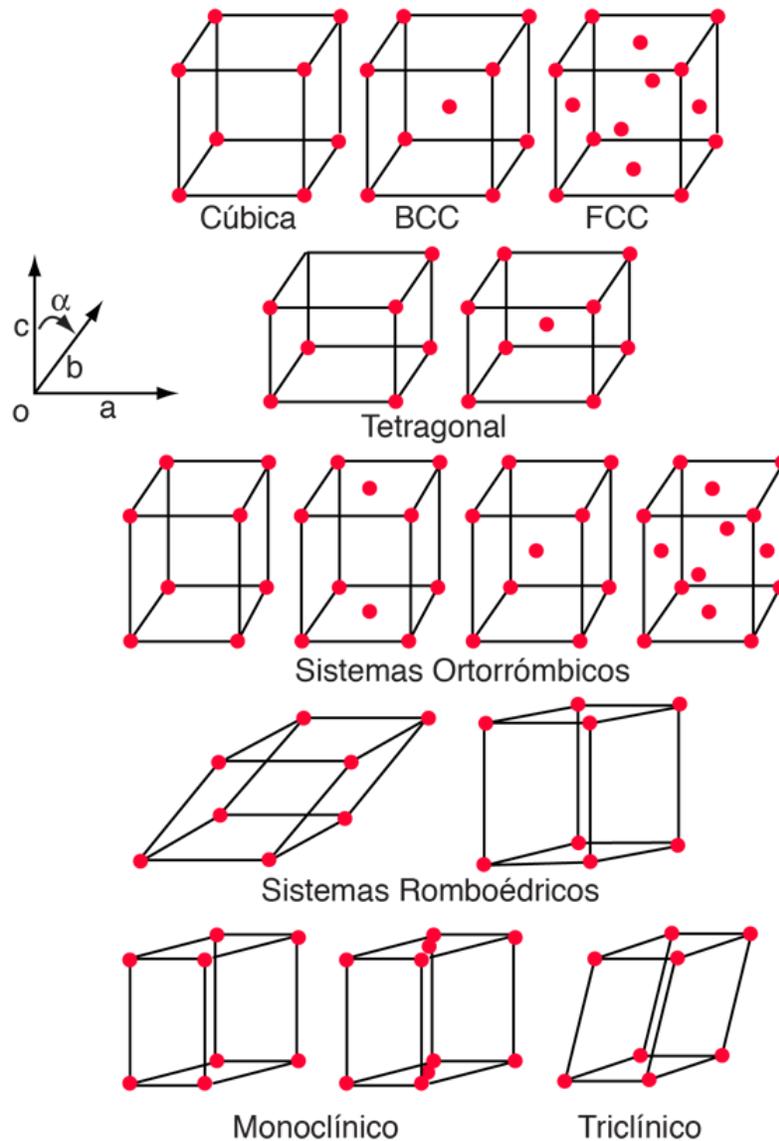


Figura 2. Las 14 redes de Bravais (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/bravais.html>).

II.3 Planos cristalográficos e índices de Miller

En la caracterización de los sólidos cristalinos se utiliza la difracción de rayos X. En el difractograma resultante se obtiene la información suficiente para identificar el material, o la mezcla de fases o materiales presentes en la muestra. Para ello se utilizan los datos de difractogramas de referencia cuidadosamente purificados y analizados, dichos difractogramas son la “huella digital” del material. En los difractogramas se muestra la intensidad de las reflexiones respecto a su posición en el eje dos θ . La posición de cada reflexión, así como su intensidad relativa, se deben a la superposición constructiva de las reflexiones de los fotones de rayos X; dichas reflexiones son la interacción de los fotones con una serie de planos idénticos separados entre sí por una distancia constante. Para obtener un difractograma útil se requiere que la muestra sea en polvo con tamaño adecuado y compactada de manera que los granos del material se encuentren localizados al azar, de esta manera, a cada reflexión le corresponde un plano cristalográfico.

En la Figura 3 se muestran tres ejemplos de planos cristalográficos identificados mediante los conocidos índices de Miller; se presentan únicamente los planos en una celda, pero debemos recordar que estos se extienden en todo el espacio y se repiten indefinidamente en toda la red cristalina. De esta manera, de cada plano que se pueda generar se tiene una serie de planos paralelos separados por una distancia constante; por eso la importancia de asegurar que la muestra en polvo sea colocada al azar y durante el análisis realizar un barrido del ángulo de incidencia de los rayos X sobre la muestra. Para asignar los índices de Miller, que identifican cada plano, se sigue el procedimiento siguiente.

Utilizando los valores h , k y l del cruce del plano con los ejes correspondientes a los vectores unitarios, que son los cruces con el eje de los vectores a , b y c respectivamente. En Figura 3a el valor de h es 1, el valor de k es 1 y el valor de l es ∞ (no hay cruce). Con los inversos de estos números generamos la triada $(1/1 \ 1/1 \ 1/\infty)$ que es igual a $(1 \ 1 \ 0)$. Finalmente, se busca un número de manera que los

tres números sean enteros, en este caso no es necesario. Pero no siempre el plano cruza el eje por lo que a veces el valor de h , puede ser: $1/4$, $1/3$, $1/2$, 2 , 3 , 4 , $3/2$, etc. (Tilley, 2013).

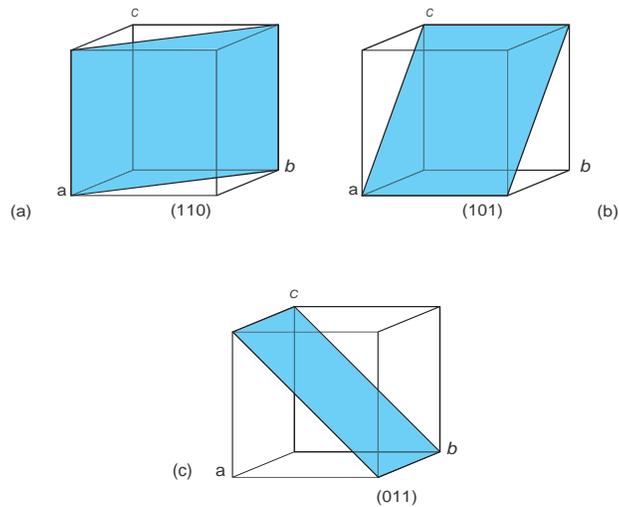


Figura 3. Ejemplos de planos cristalográficos y sus índices de Miller (Tilley, 2013).

Otra caracterización muy utilizada es la espectroscopía Raman; esta técnica utiliza una radiación con una longitud de onda específica que puede ser ultravioleta, visible e incluso infrarrojo. El fotón incide sobre la muestra y en la mayoría de los casos sale con la misma frecuencia; en muy pocas ocasiones hay un cambio, aumenta o disminuye. Este segundo caso es conocido como dispersión Raman y está relacionado con los fenómenos de vibración de los enlaces de las moléculas; aquellos que son visibles generan polarización electrónica en la muestra. Recordando que la radiación utilizada es una onda electromagnética con un campo eléctrico que origina la vibración de los enlaces y también puede generar cambios en su polaridad. Además de los enlaces también hay señales Raman que se originan por cambios en polaridad electrónica debido a la presencia de fonones en la red cristalina. Los fonones son cuasipartículas que se comportan como onda y

partícula; pero solo existen como una manifestación en conjunto del material cristalino. El electrón si es una partícula, lo podemos estudiar aislado, en cambio un fonón no existe aislado (Larkin, 2011).

Los átomos ubicados en la red cristalina vibran alrededor de su punto de equilibrio esta vibración depende de la temperatura y de la masa de los átomos presentes. Para dos átomos iguales la vibración del sistema no es tan complejo, ver Figura 4. Un modelo certero y simple para modelar la energía potencial en este sistema es:

$$U(x) + U_0 \approx \frac{Cx^2}{2} \quad (2-2)$$

donde x es la posición del segundo átomo considerando el primer átomo en el origen, C es una constante, U_0 es la energía potencial de equilibrio (cuando $x=R_0$) y $U(x)$ es la energía potencial en función de x .

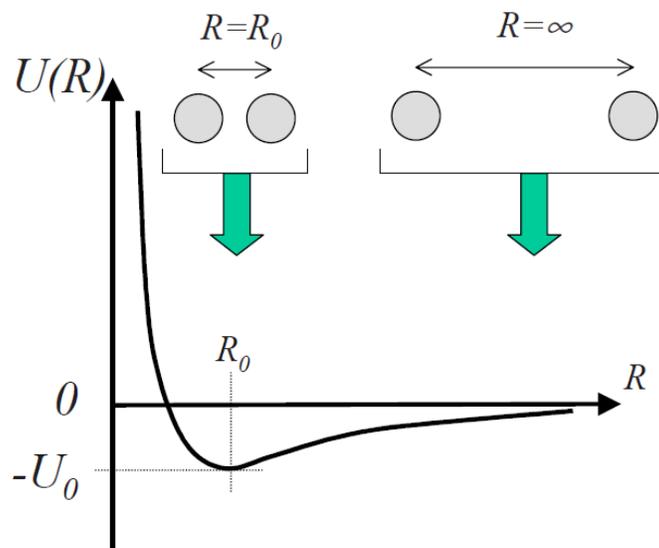


Figura 4. Gráfica del comportamiento de la energía potencial entre dos átomos vecinos dentro de un cristal en función de su separación (Razeghi, 2009).

Este modelo corresponde al movimiento armónico de dos masas iguales unidas mediante un resorte cuya constante elástica es C . Entonces, el modelo a utilizar para situaciones más complejas será de átomos en sus posiciones correspondientes, de acuerdo con la red cristalina, unidos mediante resortes; los resortes que unan los mismos átomos en las mismas posiciones de la red tendrán igual constante C . En redes tridimensionales el resultado es una vibración conjunta de todos los átomos a ciertas frecuencias en todas las direcciones. Estas vibraciones conjuntas en todas las direcciones interactúan constructiva o destructivamente para generar lo que conocemos como fonones, a los cuales les podemos asignar una frecuencia y por lo tanto una energía. En general se conocen dos tipos de fonones: ópticos y acústicos. Los acústicos tienen frecuencias bajas, inician en cero y poseen menores energías que los ópticos. De cada tipo de fonón se tienen los transversales y los longitudinales, de acuerdo con la dirección del desplazamiento atómico respecto a la dirección de propagación de la vibración. En los longitudinales el desplazamiento atómico es paralelo a la propagación y suele haber uno solo (para un sistema tridimensional diatómico). En el transversal el desplazamiento atómico es perpendicular a la propagación y lo usual para el sistema diatómico tridimensional son dos fonones transversales, ver Figura 5 (Razeghi, 2009). De esta manera, para un material con dos átomos diferentes esperaríamos dos modos longitudinales, uno óptico y uno acústico; 4 modos transversales, dos ópticos y dos acústicos. Y en todos los casos los modos ópticos serán más factibles de observar mediante espectroscopía Raman, por tener mayor energía que los acústicos; de igual manera, son más factibles de aparecer los modos longitudinales.

También vale la pena aclarar que este desarrollo se realizó considerando una red sin defectos, por lo tanto, se despreció la superficie. Definitivamente en películas delgadas no se puede despreciar el efecto de la superficie, por lo cual, para materiales en película delgada es común que sean visibles en Raman también fonones ópticos de superficie (SO).

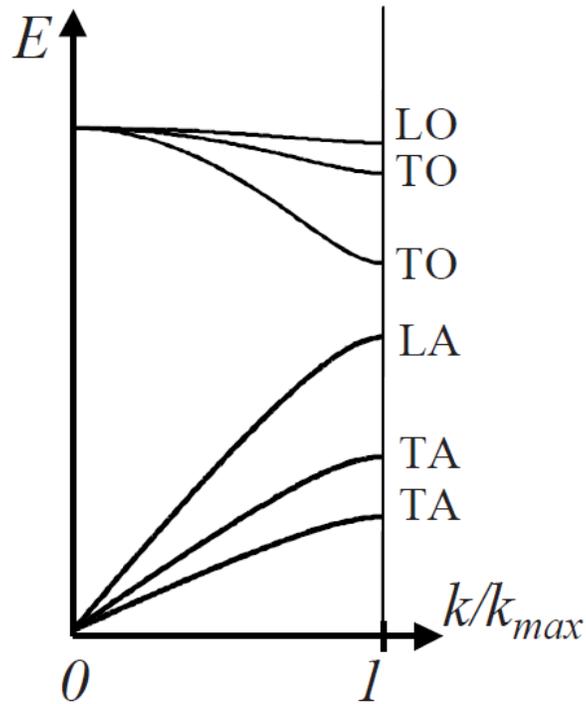


Figura 5. Diagrama típico de fonones para el sistema diatómico tridimensional (Razeghi, 2009).

La interacción de estos fonones con los fotones de la radiación del equipo Raman produce también dispersión; entonces, si esta interacción tiene la intensidad suficiente para provocar una polarización electrónica en el material, darán una señal visible en Raman, comúnmente a valores menores de 300 cm^{-1} de corrimiento Raman (Bordo y Rubahn, 2005).

II.4 Semiconductores

En este proyecto se trabajó con celdas solares, dispositivos formados por semiconductores que son capaces de generar energía eléctrica a partir de la radiación solar, de tal manera que el conocimiento de semiconductores es el punto natural de partida. Los semiconductores hacen su aparición en la tecnología a mediados del siglo XX y han tenido un impacto en el desarrollo de la humanidad

nunca visto. Están presentes en todas las áreas de la vida diaria: en el campo de las comunicaciones, los aparatos domésticos, la industria automotriz, la medicina, aeronáutica, armamento, control de procesos industriales, etc. El sector energético no es la excepción ya que los materiales semiconductores tienen una participación importante en la generación de energía renovable al convertir la radiación solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico, descubierto en el año 1839 por Alexandre Edmond Bequerel.

La materia está formada por átomos de uno o varios elementos químicos; en estos, los constituyentes de mayor importancia para las propiedades de los materiales son los electrones de la capa de valencia, que es la más alejada del núcleo. Son estos electrones los que determinan la manera en que se combinan sus átomos entre sí, o con otros, para formar moléculas y arreglos cristalinos que constituyen los materiales que se utilizan en la vida diaria. Desde este punto de vista se pueden considerar tres maneras de unir los átomos:

- Enlace iónico (NaCl , KCl , CaCl_2 , etc.) en el cual los átomos ceden o atraen fuertemente los electrones de valencia; de manera que, al no haber electrones libres, resultan materiales con baja conductividad eléctrica.
- Enlace covalente (N_2 , diamante, H_2 , etc.) en el cual los átomos comparten los electrones para lograr la máxima estabilidad según la regla del octeto. De manera que al requerir de estos electrones para obtener la estabilidad química no es fácil que se encuentren libres y entonces no presentan buena conductividad eléctrica. Un caso especial se encuentra en los metales que al unirse para formar estructuras cristalinas presentan electrones que no están fuertemente unidos al núcleo, por lo cual, en presencia de un potencial eléctrico son movilizados resultando en una buena conductividad.
- Finalmente, entre el enlace iónico y covalente hay un sinfín de posibilidades entre ceder y compartir los electrones de la capa de valencia, dependiendo de los átomos que formen la molécula. Todos ellos a 0 K son aislantes, a excepción de materiales que presentan superconductividad, dado que los electrones participantes en los

enlaces son siempre compartidos o cedidos por los átomos no dejando alguno libre. Pero a temperatura ambiente en algunos materiales existen electrones que adquieren la suficiente energía para quedar libres y en presencia de un potencial eléctrico conducir un flujo de electrones. Es este el caso de los materiales a los que se llama semiconductores (Kaushika y col., 2018).

Para entender cómo y en qué grado un semiconductor conduce la electricidad se requiere del estudio de los electrones desde el punto de vista de la mecánica cuántica. El comportamiento de los electrones, al ser partículas subatómicas, no se determina correctamente de acuerdo con la mecánica clásica; por lo cual, se requiere de un modelo diferente, la mecánica cuántica es el mejor modelo para describir su comportamiento. En este modelo se considera al electrón como onda y como partícula. Matemáticamente es descrito por la ecuación de Schrödinger de cuya solución, bajo condiciones específicas, se encuentra la función de onda Ψ que ayuda a conocer el comportamiento de los electrones.

La resolución exacta de la ecuación de Schrödinger solo es posible para casos muy restringidos. El comportamiento de los electrones en un material real está alejado de esas consideraciones, aun así, estas soluciones son de enorme ayuda para conocer el comportamiento de los electrones. Estas soluciones obtenidas bajo diversas premisas, aplicadas por los investigadores a lo largo del tiempo, son las que se utilizan en la actualidad para describir el comportamiento de los semiconductores. Es así como dicha descripción del comportamiento de los semiconductores se basa en la resolución para un electrón libre, para un electrón en una caja de potencial y en la teoría de campo auto consistente o método de Hartree-Fock; el cual establece que cuando un electrón se mueve en un cristal ideal la interacción sobre él debida a los demás electrones estará descrita por un potencial efectivo con la misma periodicidad del cristal. Este potencial periódico es descrito en la función de onda de Bloch que depende del vector de onda k del electrón en el cristal, a cada vector de onda k (relacionado con el momento del electrón) le corresponde un estado energético. En el cual, de acuerdo al principio

de exclusión de Pauli, se pueden encontrar dos electrones; hecho que permite definir la densidad de estados en un material cristalino (Tilley, 2013).

Para encontrar la función de la energía respecto a k existen varios modelos, entre ellos, el modelo de enlace débil, el modelo de enlace fuerte y el de Kronig-Penney que combina las dos primeras con la limitante de una sola dimensión. El primero es útil para los electrones de valencia y el segundo para los electrones internos. En los tres se obtiene un modelo de estados energéticos de bandas resultado de la interacción de todos los átomos que forman el cristal. Ya que, aunque cada átomo aislado de manera independiente presenta estados energéticos idénticos a cualquier otro cuando están unidos formando un cristal, la interacción entre los electrones de diversos átomos provocan que cada uno de estos estados energéticos sean diferentes y se muestran en el cristal no como un único estado sino como bandas de estados muy cercanos. Además, se tienen espacios energéticos prohibidos, que son los espacios que los átomos aislados presentan entre sus estados energéticos. De estas bandas de estados energéticos las de mayor importancia son la de valencia, última banda de estados energéticos ocupada con electrones y la de conducción que es la siguiente banda con estados disponibles; entre estas dos bandas se encuentra un espacio prohibido conocido como ancho de banda prohibido (E_g) medido generalmente en eV. En la Figura 6 se observa la estructura de bandas anteriormente descrito; en a) se muestra el caso de los metales, en los cuales existen estados libres en la banda de valencia por lo cual bajo un potencial se moverán y se producirá la conducción eléctrica; en c) se muestra a los aislantes que presentan una banda de valencia completamente llena y un E_g grande, mayor a 3 eV o aún mayor según algunos autores, de tal manera que es muy difícil moverse y generar conducción eléctrica bajo la aplicación de un potencial, y en b) se muestra a los semiconductores que tienen una banda de valencia llena, pero un E_g menor a 3 eV, por lo que a temperatura ambiente algunos electrones tienen suficiente energía para saltar hacia la banda de conducción dejando huecos en la banda de valencia (Gurevich y Meléndez-Lira, 2010).

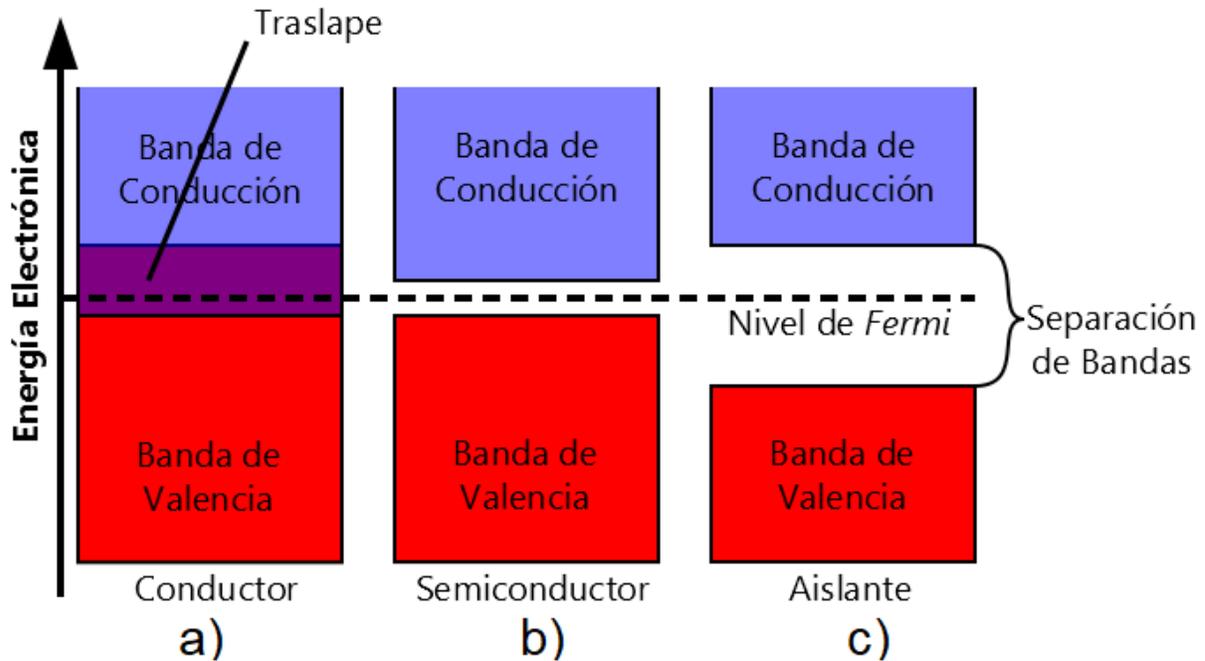


Figura 6. Esquema de la estructura de bandas en a) metales, b) semiconductores y c) aislantes (Gurevich y Meléndez-Lira, 2010).

En la Figura 6 b) se observa la presencia de electrones en la banda de conducción y sus correspondientes huecos en la banda de valencia; estos electrones obtienen energía debido a la temperatura ambiente. En general los átomos buscan la menor energía posible, por lo que a su vez los electrones de la banda de valencia tendrán la tendencia de bajar para disminuir su energía y ocupar los huecos en la banda de valencia. Situación parecida sucede en la banda de conducción, donde los electrones ocupan los estados energéticos más bajos, por lo cual la tendencia de los huecos es subir hacia estados energéticos mayores. Debido a lo anterior, en un cristal libre de perturbaciones externas, sin presencia de potencial eléctrico y a 0 K, los electrones se encuentran perfectamente acomodados desde los estados de menor energía hacia los de mayor energía y, por lo tanto, todos los electrones se encontrarán de la banda de valencia hacia abajo y la banda de conducción estará vacía. A temperatura ambiente se tiene la presencia de electrones en la banda de

conducción; la cantidad de ellos dependerá de la temperatura, el ancho de banda prohibida y el nivel de Fermi, el cual se define como la energía del estado más energético que contiene electrones a 0 K. Habrá una densidad de electrones definida matemáticamente por la distribución de Fermi (West, 2014).

Es necesario considerar la estructura de las bandas de estados en un diagrama de energía contra momento, en dicho diagrama se pueden encontrar dos situaciones que definen las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y de conducción. En la Figura 7 se muestran estas situaciones; la primera de transiciones directas donde se observa un alineamiento entre el borde superior de la banda de valencia y el inferior de la banda de conducción, de tal manera que las transiciones son directas mediante fotones, y la segunda de transiciones indirectas donde no hay coincidencia entre los bordes de las bandas de valencia y de conducción y las transiciones electrónicas son mediante la combinación de fotones y fonones (cuasi partículas generadas por la vibración conjunta de la red cristalina) (Rockett, 2008).

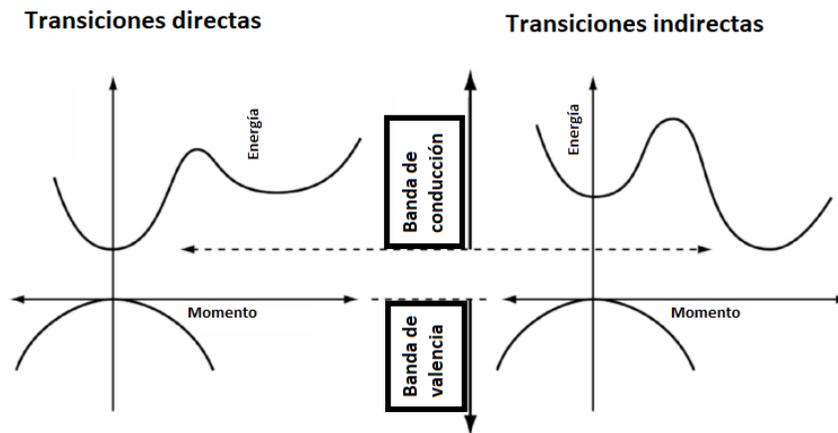


Figura 7. Estructura de las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y de conducción mostradas en un diagrama de energía vs momento (Rockett, 2008).

Un material semiconductor puro, conocido como intrínseco, tiene igual número de huecos en la banda de valencia que electrones en la banda de conducción y su número depende de la temperatura. Los semiconductores intrínsecos tienen aplicaciones limitadas; por lo que se usan dopantes, átomos con mayor o menor número de electrones que adicionan electrones o huecos y aumentan la conductividad eléctrica a temperatura ambiente. A los semiconductores intrínsecos dopados con átomos con mayor número de electrones que los propios se les conoce como tipo n y los dopados con átomos con menor número de electrones se les conoce como tipo p. Ambos tipos de semiconductores son conocidos como extrínsecos y en ellos existen estados permitidos dentro de la banda prohibida, en los del tipo n cerca del borde de la banda de conducción y en los p cerca del borde de la banda de valencia. Estos materiales son especialmente útiles en el campo de la electrónica (sensores, diodos y transistores) y en la fabricación de celdas solares (Rockett, 2008).

II.4.1 La unión p-n

Las celdas solares utilizan la unión entre un material semiconductor tipo n y uno tipo p con adecuados valores de E_g , de manera que mediante la radiación solar los electrones obtengan energía suficiente para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción y se obtenga un potencial utilizable. Cuando se ponen en contacto en ausencia de potencial y a una temperatura dada, un semiconductor tipo n con uno tipo p llegan al equilibrio. En el equilibrio se establece un potencial específico en la interface resultado de la difusión de portadores desde uno hacia el otro material, según se muestra en la Figura 8; donde además se observa que se establece una zona de deflexión en el área donde se genera el potencial y también que la posición del nivel de Fermi después del contacto se iguala entre los materiales (Rockett, 2008).

Si se aplica un voltaje a esta unión se rompe el equilibrio. Un potencial con polarización directa, como se muestra en la Figura 9, a medida que se incrementa

va disminuyendo el potencial de la zona de deflexión hasta que lo iguala y rebasa e inicia la conducción eléctrica. No ocurre así para el caso de un potencial con polarización inversa donde al incrementarlo el potencial de la interfaz aumenta y dificulta aún más la conducción hasta llegar a un valor tal que la aceleración en los electrones es tan alta que provoca una corriente de avalancha, por la cual, si no se cuenta con alguna resistencia que la limite, el material será destruido. Aunque existen uniones p-n especialmente dopadas para trabajar con polarización inversa llamados diodos Zener (Sze y Lee, 2012).

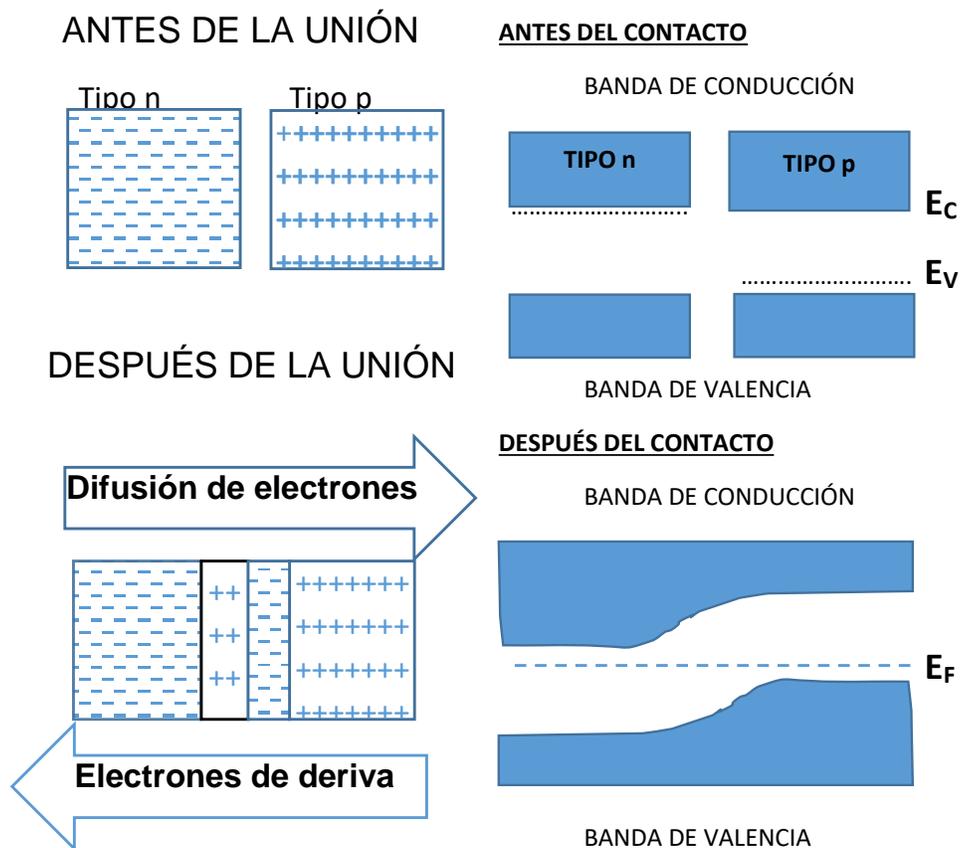


Figura 8. Diagrama del establecimiento del potencial en la interfaz de la unión p-n (Rockett, 2008).

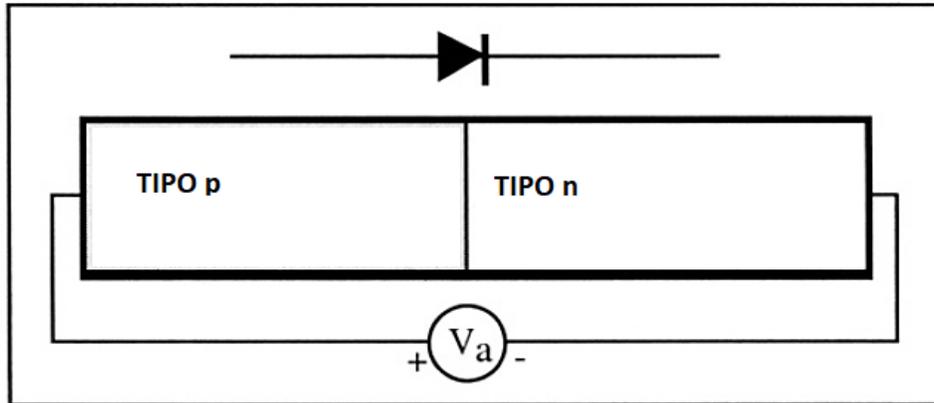


Figura 9. Esquema de la unión p-n con polarización directa (Sze y Lee, 2012).

II.4.2 Óxidos conductores transparentes

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son semiconductores de tipo n dopados intrínsecamente por vacancias de oxígeno y/o átomos metálicos intersticiales e incrementado por dopaje extrínseco adicional debido a impurezas donantes. Existen diversas aplicaciones para los TCO, cada una con especificaciones propias. Aun así, de manera general se consideran tres características necesarias para un TCO:

- Ancho de banda prohibida mayor o igual a 3.1 eV de manera que deje pasar las radiaciones con longitud de onda mayor a 400 nm.
- Transmitir al menos el 80% de la luz visible cuando se encuentra depositado en película delgada.
- Capacidad de ser fuertemente dopado para obtener una densidad de portadores entre 10^{20} y 10^{21} cm^{-3} .

Esta última característica es la causa de que presenten una limitación inherente a la conductividad debido a la dispersión, producto de la atracción electrostática entre los electrones libres y los centros ionizados de los átomos donadores. A lo cual se

suma que se produce absorción de radiación por interacción de los fotones con el gas de electrones a frecuencias cercanas a la frecuencia característica del plasma electrónico (Guillén y Herrero, 2011).

Los TCO más utilizados son el óxido de indio y estaño (ITO), el óxido de estaño dopado con flúor (F: SnO₂ o FTO) y el óxido de zinc dopado con aluminio (Al: ZnO o AZO); de los cuales, el ITO en definitiva es el más usado y constituye el uso más común del indio. El ITO posee propiedades ópticas y eléctricas que lo hacen superior: ancho de banda prohibida de 3.7 eV y resistividad de $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, cuando se deposita a temperaturas superiores a 250 °C (Guillén y Herrero, 2011).

La capa de TCO es la limitante para escalar hacia área grande en las celdas solares, como ya se mencionó anteriormente. El ITO a pesar de sus muy buenas condiciones sufre de mala conducción en dispositivos de área grande; además, su costo debido a la escasez de indio en el planeta y la dificultad para depositarlo en materiales flexibles hace necesario buscar alternativas. Entre estas alternativas se utilizan metales, principalmente oro y plata, en capas de 5 a 20 nm o en medio de dos películas del TCO. Otra de estas alternativas es el uso de multicapas nanométricas de material dieléctrico-metal-material dieléctrico; como material dieléctrico se puede utilizar materiales de ancho de banda mayor a 3.0 eV tales como óxido de zinc, óxido de estaño, dióxido de titanio, óxido de wolframio, óxido de niobio, o trióxido de molibdeno, entre otros. Esta estructura de capas tiene menor espesor que el del TCO, baja resistencia y alta transparencia; ya que el espesor nanométrico de las capas suprime la reflexión de la capa intermedia del metal y así se obtiene transparencia en la región visible del espectro (Loka y Lee, 2017).

II.5 Celdas solares orgánicas

Los materiales semiconductores orgánicos no presentan una estructura cristalina como en el caso de los inorgánicos; lo mejor que se puede lograr es un buen acomodo en películas depositadas sobre sustratos de vidrio o polímeros. Su conductividad se debe a que su estructura principal es conjugada, está formada por

carbonos con hibridación sp^2 , lo que les confiere una geometría plana a lo largo de la cadena principal. Debido a que tienen dobles ligaduras alternadas, están en resonancia, sus electrones se encuentran deslocalizados. Los orbitales P_z que los forman crean una nube electrónica por arriba y por debajo de la estructura plana de la cadena principal. Esta nube forma un continuo a lo largo del polímero que ayuda en la conducción; si además se tiene orden en el acomodo de los polímeros se puede dar el salto de los portadores de carga entre las cadenas de los polímeros, completando así el transporte de cargas cuando la longitud del polímero no es suficiente (Choy, 2013).

En el caso de los polímeros también se crean bandas de estados energéticos muy cercanos observadas cuando los niveles energéticos π de enlace de los átomos de carbono, que forman los dobles enlaces, se representan en un diagrama de energía. Esto se debe a las interacciones de los electrones de cada uno de estos átomos con los demás que causan diferencias entre estados energéticos iguales de diferentes átomos. De igual manera existe una brecha sin estados energéticos disponibles que de manera semejante forman los niveles energéticos π de anti enlace, lo anterior expuesto se observa en la Figura 10. Esto lleva a la analogía con la estructura de bandas de los materiales inorgánicos donde la banda de valencia corresponde con el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO), en este caso los orbitales moleculares π de enlace, mientras que la banda de conducción corresponde con el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO), en este caso los orbitales moleculares π^* de anti enlace, (Tress, 2014). Al igual que en los materiales inorgánicos los orbitales HOMO y el LUMO están constituidos por una enorme cantidad de orbitales que, al no poder tener exactamente la misma energía, forman una banda con niveles energéticos separados entre sí por una muy baja diferencia.

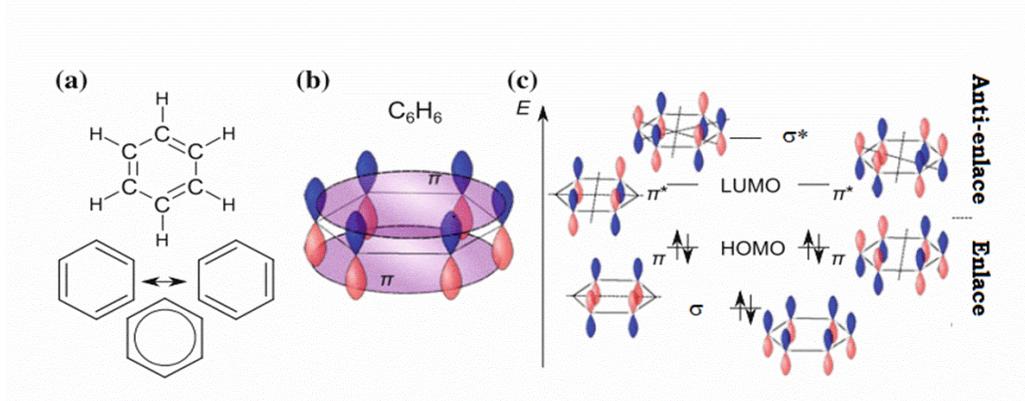


Figura 10. Esquema de la deslocalización de electrones para un material con dobles enlaces conjugados (benceno) (Tress, 2014).

II.5.1 Funcionamiento de una celda solar orgánica

Una celda solar orgánica está formada básicamente por un polímero donador y un material aceptor contenidos entre dos electrodos, típicamente un óxido conductor y un metal. El funcionamiento de una celda solar se muestra en la Figura 11 y a continuación se describe en cuatro pasos:

- Los fotones que constituyen la radiación solar inciden a través del sustrato y del óxido conductor sobre el polímero generando excitones, siempre y cuando la energía de los fotones sea mayor al ancho de banda prohibida del polímero conductor.
- Los excitones generados se transportan hasta la interfaz entre el donador y el aceptor.
- Los excitones son separados en portadores de carga utilizando la diferencia energética entre los orbitales LUMO del donador y del aceptor.
- El portador de carga negativo (electrón) se transporta a través del material aceptor y es colectado por el cátodo, mientras que el portador positivo (hueco) es transportado por el polímero donador y es colectado por el ánodo.

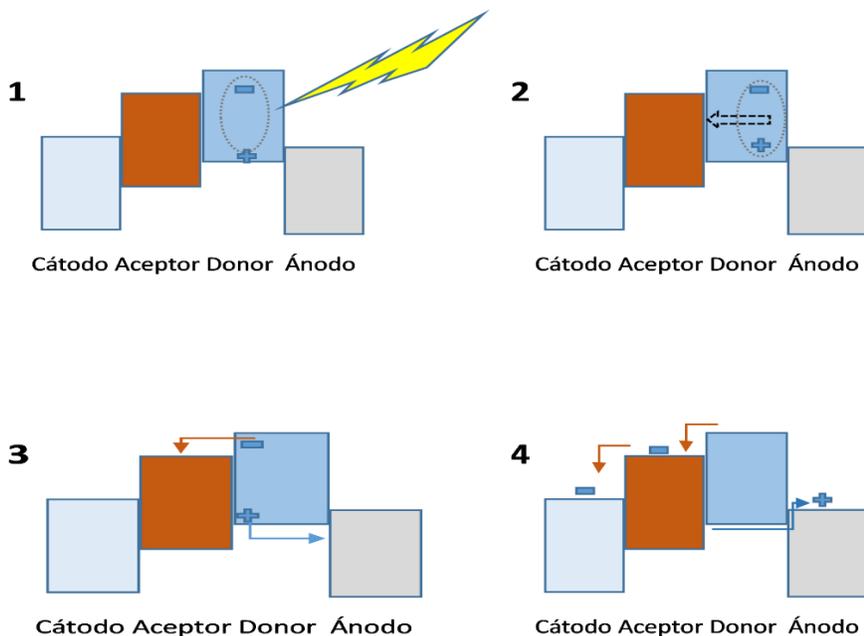


Figura 11. Diagrama del funcionamiento de una celda solar orgánica.

Los polímeros tienen las desventajas de que los excitones generados tienen baja movilidad, tan solo algunos nanómetros, y de que la energía que mantiene unido al excitón es grande. Siendo esta energía mucho mayor a la disponible térmicamente en el material a temperatura ambiente; debido a lo cual, para que se realice la separación del excitón en portadores de carga es necesario que éste se mueva a la interface, donde se utiliza la diferencia entre el LUMO del donador y el LUMO del aceptor para que el electrón buscando disminuir su energía se mueva hacia el nivel LUMO del aceptor y el hueco que tiende a incrementar su energía se quede en el nivel HOMO del donador; resultando la separación de los portadores de carga, al quedar en diferente material. La movilidad del excitón es muy baja de manera que para una unión en bicapa serían de utilidad un máximo de 20 nm de la película del donador, ya que los excitones generados a mayor distancia se recombinarían. Para mejorar este proceso se utiliza la heterounión en volumen (BHJ) que consiste, teóricamente, en dos redes tridimensionales perfectamente homogéneas e

interpenetradas una del donador y otra del aceptor, logrando con lo anterior que la distancia desde cualquier punto donde se genere un excitón hacia la interface más cercana sea menor a 20 nm y pueda, a pesar de su poca movilidad, llegar a dicha interface para que se lleve a cabo la separación del excitón en portadores de carga (Paranthaman y col., 2016).

II.6 Parámetros de operación de celdas solares

El funcionamiento de las celdas solares se determina a nivel internacional utilizando simulador solar, ver **ANEXO SIMULADOR SOLAR**, para encontrar las curvas corriente-voltaje (curvas I-V). Y conociendo el área y la potencia de radiación aplicada, el estándar utilizado es 100 mW/cm^2 que es la radiación a 1.5 AMG (radiación global con masa de aire de 1.5), determinar los parámetros de operación observados en la Figura 12.

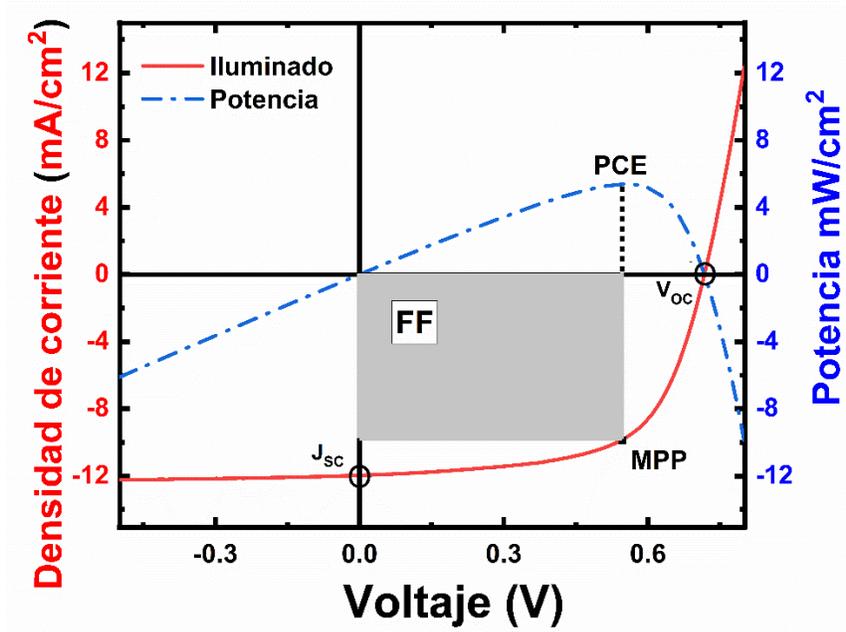


Figura 12. Graficas J-V y P-V de una celda solar típica.

- V_{oc} es el voltaje de circuito abierto y es el máximo posible en la celda revisada, en volts.
- J_{sc} es la densidad de corriente (corriente entre el área de la celda) máxima posible, en mA/cm^2 .
- MPP es el punto voltaje-densidad de corriente que presenta la potencia mayor, la potencia se calcula multiplicando el voltaje por la densidad de corriente en cada punto. En la Figura 12 es la línea azul punteada.
- FF es el factor de llenado que se obtiene de la relación entre MPP y la potencia máxima posible, que se calcula del valor de V_{oc} multiplicado por J_{sc} , no tiene unidades a menos que se multiplique por 100 para expresar el resultado en porcentaje.
- PCE es la eficiencia en conversión de potencia. Numéricamente, es el valor de la potencia en el punto sobre la curva de potencia correspondiente al punto MPP dividido entre la potencia que recibe la celda, que como ya se mencionó es de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Es de uso común multiplicar por 100 para expresar el resultado en porcentaje (%PCE).

El funcionamiento de las celdas solares es modelado a través del circuito eléctrico equivalente mostrado en la Figura 13 donde la celda se modela con un diodo, acorde a lo ya discutido acerca de la unión pn, y además aparecen dos resistencias, una en serie R_s y otra en paralelo R_{sh} que se revisarán a continuación (Wenham y col., 2007):

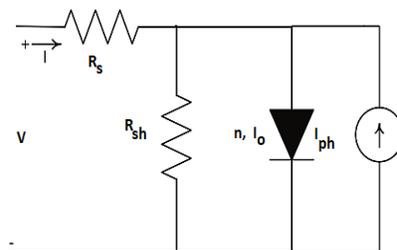


Figura 13. Diagrama simplificado del circuito equivalente de una celda solar (Ortiz-Conde y col., 2006).

- R_s la resistencia en serie tiene un efecto de gran importancia en el funcionamiento de la celda solar, su valor debe estar tan cerca de cero como sea posible e incluye las resistencias del material semiconductor, de los contactos metálicos, del transporte de portadores a través de la capa superior y de la resistencia entre los contactos metálicos y el semiconductor. El efecto de su incremento es: primero disminuir el FF y para valores mayores disminuir el FF y J_{sc} .
- R_{sh} la resistencia en paralelo se debe a que la unión p-n está lejos de la idealidad debido a impurezas lo que causa pequeños cortocircuitos de la unión, en especial cerca de los bordes de la celda. Se busca que sea muy grande, idealmente infinito. Los efectos de su disminución son: reducir el FF y un poco el V_{oc} y cuando disminuye aún más el valor de FF se desploma y el V_{oc} disminuye significativamente.

II.7 Las ecuaciones del funcionamiento de una celda solar

Las ecuaciones que rigen el comportamiento de una celda solar son las mismas que rigen a la unión pn. Considerando una sola dirección las ecuaciones son:

A) Ecuación de Poisson: relacionan las cargas y el campo eléctrico

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon} = \frac{q}{\epsilon} \{p(x) - n(x) - N_A^- + N_D^+\} \quad (2-3)$$

donde

- E es el campo eléctrico
- ρ es la densidad de carga
- ϵ es la permitividad del material
- $p(x)$ función de la densidad de huecos respecto a la posición x
- $n(x)$ función de la densidad de electrones respecto a la posición x
- N_A^- , densidad del átomo aceptor (totalmente ionizado)
- N_D^+ densidad del átomo donante (totalmente ionizado)

B) Ecuaciones de transporte de portadores: describen el movimiento de electrones y huecos en la dirección x , donde la primera parte de las ecuaciones es la expresión para el transporte de cargas por deriva y el segundo término es el correspondiente al movimiento de cargas por difusión.

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2-4)$$

$$J_p = q\mu_p pE + qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2-5)$$

donde

- J_n es la densidad de corriente de electrones
- μ_n es la movilidad de electrones
- D_n es la difusividad de electrones
- J_p es la densidad de corriente del hueco
- μ_p es la movilidad del hueco
- D_p es la difusividad del hueco
- q es la carga electrónica
- E es el campo eléctrico

C) Las Ecuaciones de Continuidad: realizan el seguimiento de los portadores de carga considerando la generación y recombinación de estos.

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = (U - G) \quad (2-6)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = -(U - G) \quad (2-7)$$

donde

- U es la tasa de recombinación
- G es la tasa de generación

La resolución de estas ecuaciones requiere establecer algunas condiciones y hacer aproximaciones adecuadas. Existen simuladores que realizan el trabajo de resolución, en cuyo caso resulta de suma importancia conocer que aproximaciones hace el software y hacer las consideraciones adecuadas al tipo de celda que se está trabajando. Uno de estos simuladores es SCAPS 1D <https://photovoltaic-software.com/solar-tools/scientific-solar/simulation-programme-scaps-1d-for-thin-film-solar-cells>, otro muy utilizado es Gpvdms <https://www.gpvdms.com/>.

II.8 Paneles y celdas solares de área grande

Los paneles solares son arreglos en serie y en paralelo de una gran cantidad de celdas solares capaces de generar un potencial eléctrico y mantener una corriente para hacer funcionar un dispositivo eléctrico. El uso de los paneles solares requiere de algunos dispositivos más. Primero, dado que el potencial generado es de corriente directa, es necesario un convertidor para obtener un potencial sinusoidal a la frecuencia de trabajo de los equipos eléctricos (en este país 60 Hz). Y segundo, ya que el potencial obtenido es muy bajo, dependiendo del tamaño del panel será necesario un transformador para incrementar el potencial hasta el utilizado por los aparatos eléctricos (en nuestro caso 120 y 220 V). En la Figura 14 se muestra un diagrama del sistema de generación mediante paneles solares (Smets y col., 2016).

Los arreglos en serie y en paralelo de las celdas solares necesarios para fabricar un panel solar son más fáciles de construir cuando las celdas tienen área grande. El concepto de celda solar de área grande no está perfectamente establecido. En nuestro caso consideramos una celda solar de área grande cuando la superficie es de 3 cm² o más, esto se basa en la facilidad para fabricar el panel solar.

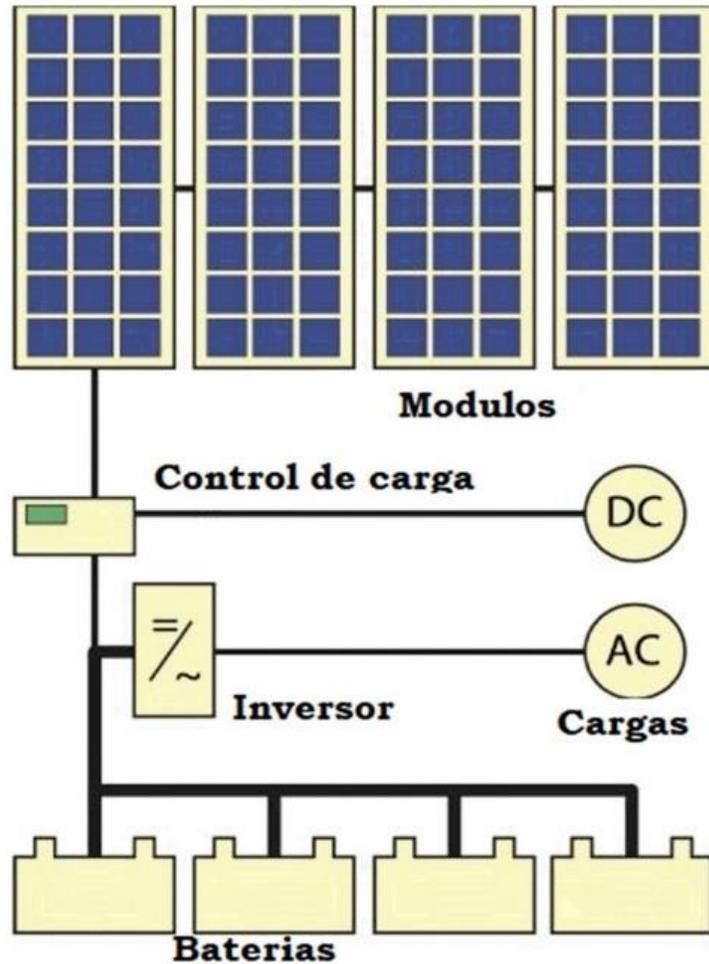


Figura 14. Sistema de generación eléctrica utilizando paneles solares (Smets y col., 2016).

El funcionamiento del panel solar tiene su punto máximo de operación, que se puede calcular al obtener la fuente equivalente considerando que todas las celdas tienen el mismo punto de máxima potencia. Cuando el panel funciona al potencial y la corriente del punto máximo se extrae de él la potencia máxima posible, cualquier desviación constituye pérdida de eficiencia. De aquí la importancia en la uniformidad en la fabricación de las celdas solares.

III.HIPÓTESIS

El bismuto metálico en configuración tipo sándwich con espesores del orden de 3 nm reduce la resistencia en serie debida al óxido conductor transparente utilizado como electrodo en las celdas solares orgánicas e híbridas.

IV.OBJETIVOS

IV.1 Objetivo general

Desarrollar celdas solares orgánicas e híbridas de 2.0 x 1.5 y 3 x 3 cm² utilizando puntos cuánticos de CdSe y PbS, y nanopartículas de TiO₂ para mejorar la capa activa, además, bismuto, cobre y plata puros o en combinación con FTO para disminuir su resistencia en serie.

IV.2 Objetivos particulares

1. Obtener puntos cuánticos CdSe y PbS y nanopartículas de TiO₂.
2. Desarrollar y fabricar diseños en película de FTO que faciliten la fabricación del panel solar.
3. Encontrar las mejores condiciones para depositar las películas.
4. Encontrar y utilizar el método más adecuado para determinar las resistencias en serie de las celdas solares.
5. Disminuir la resistencia en serie de las celdas solares mediante:

Inclusión de bismuto, cobre y plata en la capa de TCO.

Sustitución de TCO por bismuto, cobre o plata.

6. Diseñar y construir un prototipo de panel solar.

V.MATERIAL Y MÉTODOS

V.1 Equipos y materiales

Tabla II. Equipos utilizados.

Balanza analítica
Caja de guantes
Campana de extracción
Centrífuga
Equipo de efecto Hall
Equipo de eficiencia cuántica externa
Equipo de rayos X
Equipo Raman
Equipo UV-Vis
Evaporador al vacío
Horno eléctrico
Microscopio electrónico de barrido (SEM)
Microscopio electrónico de transmisión (TEM)
Parrilla eléctrica
Perfilómetro
Potenciostato
Simulador solar
Ultrasonido
Spin coater

En la Tabla II se muestra el listado de equipos utilizados. La mayoría están disponibles en el laboratorio de materiales avanzados de la Facultad de Química de esta Universidad. Excepto el equipo de rayos X y los de microscopía electrónica (TEM y HRTEM), para los cuales se solicitó apoyo de laboratorios externos. Los materiales utilizados se muestran en la Tabla III.

Tabla III. Materiales.

Ag	Plata
C ₆ H ₅ Cl	Cloro benceno
CdO	Óxido de cadmio
(CH ₃ CHOCH ₃) ₄ Ti	Tetra isopropóxido de titanio
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido oleico
CH ₃ C ₆ H ₅	Tolueno
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
CH ₃ OH	Metanol
CHCl ₃	Cloroformo
FTO sobre vidrio	Óxido de estaño dopado con flúor
HCl	Ácido clorhídrico
HF	Ácido fluorhídrico
MoO ₃	Trióxido de molibdeno
ODA	Octa decil amina
ODE	1-octadeceno
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PbCl ₂	Cloruro de plomo II
PC70BM	[6,6]-fenil C70 butiric acid metil ester
PTB7	Poli[[4,8-bis[(2-etilhexil) ox]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-etilhexil) carbonil]tieno[3,4-b]tiofenediil]]
Se	Selenio
Sn	Estaño
TDPA	ácido tetradecilfosfónico
TMS	sulfuro de bis(trimetilsilil)
TOP	Trioctilfosfina
Zn	Zinc

V.2 Síntesis de los materiales

A) Nanopartículas de TiO₂

Las NP de TiO₂ se sintetizaron utilizando la técnica de sol-gel descrita por Mayén-Hernández y col., (2015); en la cual se utilizan tetra isopropóxido de titanio y ácido fluorhídrico disueltos en alcohol anhidro a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno. El material sintetizado se coloca en el equipo de ultrasonido y se mantiene agitando durante 30 minutos, finalmente es secado a 60 °C. El material obtenido fue caracterizado mediante difracción de rayos X y microscopía TEM.

B) Puntos cuánticos de CdSe

Los QD de CdSe se sintetizaron de acuerdo al procedimiento descrito por Mohamed y col., (2005). Se utilizó óxido de cadmio (CdO) y selenio en polvo (Se) como precursores; se preparó una solución en matraz de tres bocas con atmósfera de nitrógeno de CdO en ácido oleico y 1-octadeceno (ODE) y otra solución con selenio en trioctilfosfina (TOP), octadecilamina (ODA) y ácido tetradecilfosfónico (TDPA). La solución de CdO se disolvió y calentó hasta 240 °C y se le adicionó la solución de selenio. Esto disminuyó la temperatura que posteriormente se incrementó hasta 210 °C durante 5 minutos. Las QD obtenidas se lavaron con mezcla de acetona-metanol y se centrifugaron para posteriormente ser secadas a temperatura de 80 °C. El material de QD obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos X y microscopía TEM. Una parte se disolvió en tolueno para caracterizar mediante espectroscopía UV-Vis.

C) Puntos cuánticos de PbS

Los QD se sintetizaron de acuerdo con el procedimiento de Hines y Scholes, (2003). Se utilizaron como precursores óxido de plomo II (PbO) y sulfuro de bis(trimetilsilil) (TMS). Se partió de dos soluciones: la primera con PbO en ácido oleico en atmósfera de argón a 150 °C en agitación por una hora y la segunda de TMS en 1-

octadeceno (ODE) a 150 °C con relación molar Pb/S de 2:1. La solución de TMS se inyectó a la de PbO y se disminuyó la temperatura hasta 50 °C, para después incrementarla a 50, 70, 90 y 120 °C. Los QD sintetizados se lavaron con metanol y se centrifugaron; posteriormente se disolvieron en tolueno para repetir varias veces el lavado con metanol; el material así lavado se secó a 60 °C para poder realizar la caracterización mediante difracción de rayos X y microscopía TEM. Una parte se disolvió en tolueno para caracterizar mediante espectroscopía UV-Vis.

V.3 Diseño sobre los sustratos de vidrio con FTO

Fueron necesarios dos diseños para las celdas de 1.5 x 2 cm² y para las celdas de 3 x 3 cm². El diseño se estampó sobre el sustrato de TCO con cinta adherible resistente al ácido clorhídrico (HCl) dejando al descubierto las zonas de TCO que se quería eliminar. Sobre las zonas a eliminar se colocó zinc en polvo y posteriormente gotas de HCl 5M. Al terminar la reacción se limpió y antes de retirar la cinta adherible se revisó con un multímetro el área donde se retiró el TCO, en los casos donde era conductora se repitió el proceso. En la Figura 15 se observan los diseños para los dos tamaños: las zonas en negro son aquellas en las que se retiró el FTO, las zonas en azul son las disponibles para fabricar la celda solar y en gris los contactos.

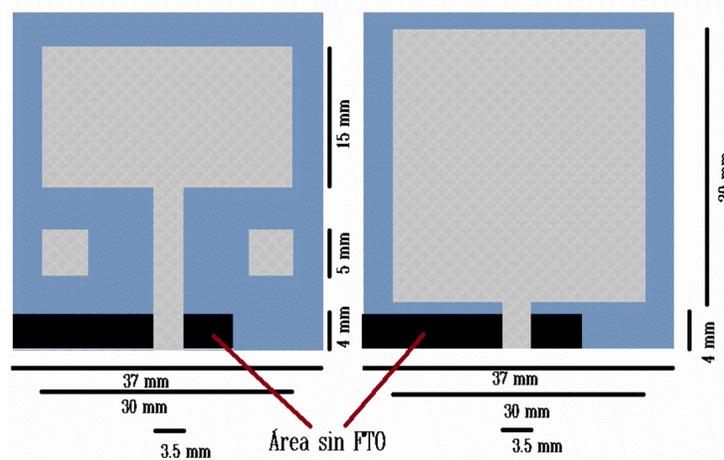


Figura 15. Diseños de sustratos para las celdas solares de 3 y 9 cm².

V.4 Desarrollo de películas de las celdas solares propuestas

A) FTO/TiO₂/PTB7:PC70BM/MoO₃/Ag

En la Figura 16 se muestra un esquema con las películas que constituyen esta celda solar, para cada una de las cuales se obtuvieron las condiciones de depósito. Utilizando para ETL y la capa activa la técnica de spin coating, ver anexo IX.2.2, y para HTL y Ag la técnica de evaporación al vacío, ver anexo IX.2.1.

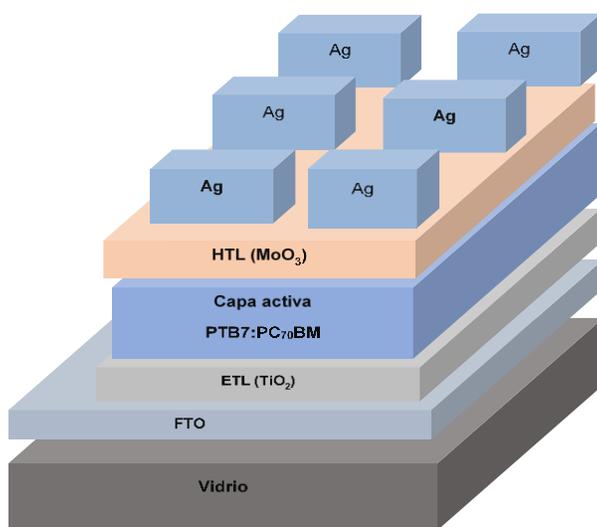


Figura 16. Esquema de las películas que forman la celda solar FTO/TiO₂/PTB7:PC70BM/MoO₃/Ag.

I-Película ETL (TiO₂)

Las condiciones de depósito, mediante spin coating, utilizadas fueron las reportadas en trabajo propio de obtención de grado de maestría en ciencias de la energía titulado “Desarrollo de una celda solar híbrida basada en PTB7 dopada con NP de CdS y FeS₂”, las cuales fueron:

- Velocidad: 4500 min⁻¹
- Cantidad de solución de TiO₂ a utilizar: 45 μL
- Tiempo: 205 s
- Concentración de sol de TiO₂: 1 a 10 (sol original: etanol)
- Tratamiento térmico posterior: 1 h a 500 °C

Además de este material también se trabajó con solución precursora de ZnO, solución precursora de TiO₂ mesoporoso, polímero PFN en solución y algunas combinaciones entre estos materiales. Todos se depositaron mediante spin-coating buscando las condiciones adecuadas de tiempo, velocidad y tratamiento térmico.

II-Capa activa (PTB7:PC70BM)

La capa activa se depositó mediante spin coating y se utilizaron las condiciones obtenidas en trabajo propio titulado “Desarrollo de una celda solar híbrida basada en PTB7 dopada con NP de CdS y FeS₂”, las cuales fueron:

- Velocidad de spin coater: 900 min⁻¹
- Mezcla PTB7:PC70BM en relación: 1 a 1.5 con 25 mg/mL de solución de clorobenceno (CB) con 3% en volumen de diiodooctano (DIO)
- Cantidad de mezcla PTB7:PC70BM: 120 μL
- Tiempo de operación del spin coater: 205 s
- Tratamiento térmico: 20 s a 145 °C
- En atmósfera de nitrógeno

Además, se trabajó con otras condiciones de velocidad: 1300, 1200 y 1000 min⁻¹, y se eliminó el tratamiento térmico.

III-Película HTL (MoO₃)

La película HTL se depositó por evaporación al vacío siguiendo las condiciones encontradas en trabajo propio titulado “Desarrollo de una celda solar híbrida basada en PTB7 dopada con NP de CdS y FeS₂”, dichas condiciones fueron:

- Presión de depósito: 8×10^{-5} mbar
- Corriente aplicada: 120 A
- Cantidad de material a depositar: 5 mg
- Tiempo de depósito: 9 minutos

Además, se modificó la cantidad de material a 10 y 16 mg, y se incrementó la corriente a 130 A.

IV-Contacto de plata (Ag)

Los contactos de plata se depositaron utilizando evaporación al vacío siguiendo las condiciones encontradas en proyecto propio con título “Desarrollo de una celda solar híbrida basada en PTB7 dopada con NP de CdS y FeS₂”, dichas condiciones fueron:

- Presión de depósito: 5×10^{-5} mbar
- Corriente: 120 A
- Cantidad de Ag: 320 mg
- Tiempo de depósito: 9 minutos

También se utilizó aluminio para los contactos incrementando la corriente a 220 A, con chalupa de tungsteno y utilizando 100 mg de material.

B) Heteroestructura FTO/TiO₂/PTB7: QD/MoO₃/Ag

La estructura de la Figura 17 se observa que las películas a utilizar son todas iguales a las anteriores. Excepto por la capa activa que son dos diferentes, ya que QD puede ser CdSe o PbS.

Debido a que las películas ETL, HTL y contacto ya están definidas de acuerdo con condiciones presentadas en la celda A, en el caso de la celda B únicamente se determinaron las condiciones para las capas activas correspondientes con cada una de los tres diferentes QD.

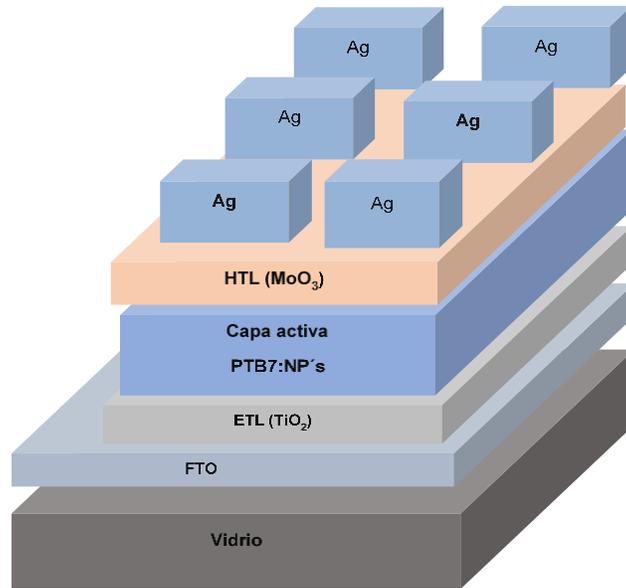


Figura 17. Esquema de la celda solar con estructura FTO/TiO₂/PTB7: QD/MoO₃/Ag.

I-Capa activa (PTB7: QD)

El procedimiento para determinar las mejores condiciones con cada material fue el siguiente:

- Se prepararon mezclas de PTB7: QD con diferentes porcentajes en peso de QD respecto al PTB7, todas con 25 mg por cada mL de solución de CB con 3% en volumen de DIO. Porcentajes 0.0, 0.3, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 7.0 y 9.0.
- Para cada porcentaje se depositaron mediante spin coating dos películas a 1000 min⁻¹ y 205 s, y dos películas a 2000 min⁻¹ y 205 s en atmósfera de nitrógeno.
- Se midió la absorbancia mediante espectroscopía UV-Vis y se realizó la comparación de los datos anteriores para determinar el porcentaje de cada QD con mejor absorción de radiación dentro del intervalo de longitudes de onda correspondientes al espectro solar. Este fue el porcentaje de cada QD a utilizar en la celda solar.

- Para encontrar las condiciones para depositar cada capa activa fue necesario fabricar celdas solares a diferentes velocidades y tratamientos térmicos de la capa activa.
- Las velocidades fueron 900, 1000, 1200 y 1300 min^{-1} (rpm).
- Los tratamientos térmicos fueron 0, 10, 20 y 30 segundos con dos diferentes temperaturas, 145 y 130 °C.
- Las celdas fabricadas se analizaron mediante simulador solar para conocer sus parámetros de funcionamiento y en base a esta información se determinó la mejor velocidad, temperatura y tratamiento térmico a utilizar en la capa activa correspondiente a cada QD.

C) FTO/TiO₂/P3HT:PC70BM/MoO₃/Ag

La estructura anterior es muy parecida a las anteriores por la cual se utilizaron las condiciones ya obtenidas para HTL, ETL y contacto. Siendo la capa activa la única diferente se procedió a determinar las mejores condiciones.

- Se prepararon mezclas de P3HT:PC70BM con diferentes relaciones manteniendo un peso total de 25 mg por mL de orto-diclorobenceno (o-DCB). Las relaciones fueron 1:0.6, 1:0.8, 1:1 y 1:1.2.
- Con cada mezcla con diferente relación en peso se fabricaron películas sobre vidrio Corning a 1000 min^{-1} .
- A cada película anterior se le midió absorbancia mediante espectroscopía UV-Vis y se compararon para encontrar la mejor relación en peso, en la cual tengan mejor absorción de la radiación.
- Para encontrar las condiciones a las cuales depositar la capa activa se fabricaron celdas solares con la relación antes determinada, a diferentes velocidades, tiempo y temperatura de tratamiento térmico a la capa activa. Las velocidades fueron 800, 1000, 1200 y 1300 min^{-1} ; las temperaturas de 145 y 120 °C, y el tiempo de 0, 10 y 20 s.

- Con los parámetros obtenidos mediante el simulador solar de las celdas anteriores se determinaron las condiciones para el depósito de la capa activa P3HT:PC70BM

V.5 Mejora de parámetros de desempeño de celdas solares

Para la mejora en los parámetros de desempeño se trabajó con los siguientes aspectos:

En estructuras A y B:

- Capa transportadora de electrones (HTL): se trabajó con película de TiO_2 mesoporosa en combinación con película compacta considerando diversos espesores. Para la capa compacta se trabajó con 20 nm y con la capa mesoporosa se trabajó con 40 y 50 nm, en cada caso se fabricaron las celdas solares y se revisaron los parámetros de operación.
- Se usaron otros materiales como HTL: ZnO y PFN.
- Morfología de capa activa: se trabajó con tiempo y temperatura para el mezclado de las soluciones de la capa activa, utilizando 2, 6 y 12 horas, y T_{Ambiente} y 40 °C.

V.6 Cálculo de resistencias en serie y paralelo de las celdas solares

- Para obtener estos valores se fabricaron cuatro celdas de cada tipo y de cada área con los parámetros mejorados utilizando mascarillas para el contacto de aluminio con las dos áreas propuestas 3 y 9 cm^2 .
- Se revisaron mediante impedancia en oscuridad aplicando una señal de voltaje de corriente alterna de 10 mV y un barrido de frecuencias desde 0.1 hasta 1×10^6 Hz. Se utilizó un potencióstato marca Gamry modelo 1000 y los modelos de Randles y CPE para el ajuste de los datos experimentales. Mediante el modelo de mejor ajuste junto con el software de la marca del equipo se obtuvieron los datos de las resistencias en serie y en paralelo.

V.7 Mejora en resistencia en serie de celdas solares

La resistencia en serie está integrada de varios elementos. El presente proyecto se enfocó en disminuir la resistencia del FTO utilizado o su sustitución por materiales menos resistivos, de manera que se trabajó en dos diferentes propuestas.

Disminución de resistividad de TCO utilizados:

- Se depositó sobre el FTO una película de plata, cobre o bismuto, revisando diferentes espesores.

Se sustituyó el FTO por materiales menos resistivos:

- Los materiales utilizados fueron plata, cobre y bismuto depositados mediante evaporación al vacío. Se trabajó de dos maneras: controlando el tiempo de depósito mediante la apertura del shutter y mediante el control del peso utilizado.

V.8 Diseño y construcción de prototipo de panel solar

El armado de las celdas mediante circuitos en serie y paralelo fue el paso final. El circuito armado es el mostrado en la Figura 18 creado mediante el software en línea “Visual Paradigm Online” cuyo sitio es: <https://online.visual-paradigm.com/es/diagrams/features/basic-electrical-diagram-software/>. Como se observa, se trata de dos circuitos en serie de cuatro pares de celdas solares unidas en paralelo. Teóricamente, este circuito genera un potencial de cuatro veces el potencial de trabajo de una celda y de igual manera una corriente cuatro veces el de la corriente de una celda. El valor máximo de potencial eléctrico de trabajo será 4 veces el potencial promedio en el punto de máxima potencia de las celdas solares que lo componen. De igual manera, la densidad de corriente máxima será cuatro veces la densidad de corriente promedio en el punto de máxima potencia de las celdas (después de multiplicar por el área de una celda).

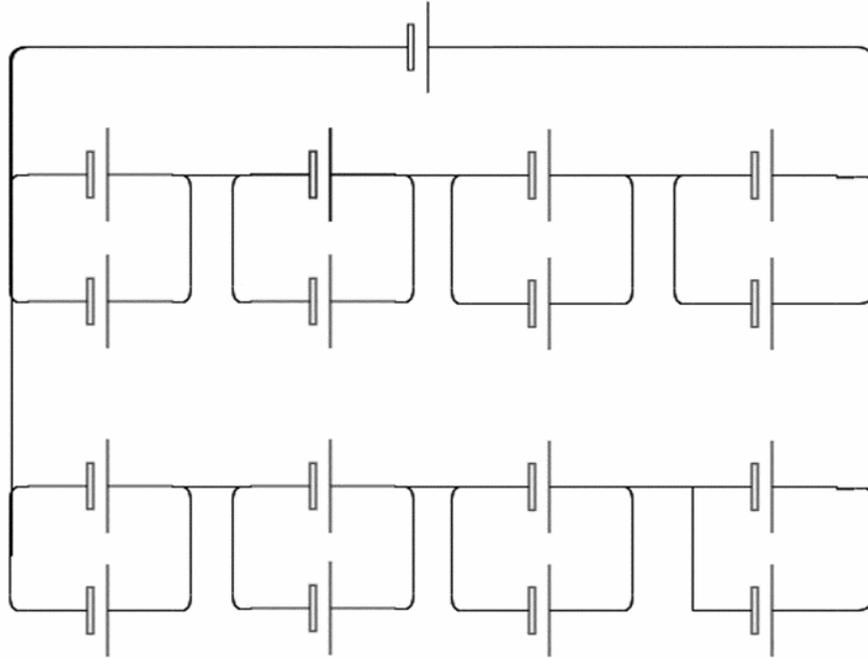


Figura 18. Esquema eléctrico del panel solar.

En la Figura 19 se muestra el panel terminado. El procedimiento del armado fue el siguiente:

1. Se limpió el marco de polietileno y los vidrios de 2 mm que sujetarían entre ellos las celdas solares.
2. Se colocó una de las láminas de vidrio y se fijó al marco.
3. Se realizaron dos perforaciones para la salida de las líneas de potencial, el positivo y el negativo del panel.
4. Se fijaron las celdas en su posición sobre esta lámina de vidrio.
5. Se realizaron las interconexiones de acuerdo con el diagrama de la Figura 18. Las interconexiones entre las celdas se hicieron con cinta adherible de cobre. Y las salidas al exterior se hicieron con cable comercial de cobre forrado con plástico aislante.

6. Se colocó una capa de polímero de silicón para encapsular las celdas solares. Este polímero lleva un agente de curado, mismo que funciona con temperatura. Se colocó la otra lámina de vidrio y se ajustó con pijas al marco. Para no calentar se dejó en curado lento por dos días a temperatura ambiente.



Figura 19. Imagen del panel solar terminado (lado de las conexiones).

VI.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El desarrollo de esta sección se llevará siguiendo el orden preestablecido en los objetivos particulares. Cada subtema se enfocará en un objetivo particular.

VI.1 Síntesis de los materiales

VI.1.1 Nanopartículas de TiO₂

Las nano partículas de TiO₂ fueron sintetizadas de acuerdo con la metodología presentada en la sección anterior. Se depositaron películas utilizando la técnica de spin coating, estas fueron revisadas mediante espectroscopía UV-Vis. Además, el material en polvo fue caracterizado mediante difracción de rayos X.

La Figura 20 muestra en la parte superior el espectro de absorción de la película de TiO₂. En este espectro se observa que la curva sube hacia el borde de manera casi abrupta, muy cercana a lo esperado teóricamente; esto, en general, se debe a la poca presencia de defectos en la estructura cristalina. Para el caso del dióxido de titanio es conocido que presenta vacancias de oxígeno lo cual le da su carácter de semiconductor tipo n. Entonces, a pesar de las vacancias de oxígeno, se tiene poca presencia de defectos en la estructura cristalina del material. Otro aspecto importante en el espectro es la presencia de otros bordes de absorción antes del correspondiente al ancho de banda prohibida; uno anterior, en 374 nm (de buena magnitud) y dos más apenas perceptibles en 470 y 608 nm. Estas bandas de absorción podrían deberse a estados permitidos dentro de la banda prohibida introducidos por impurezas, situación ya reportada para películas con espesores por debajo de 200 nm (Sun y col., 2011). En la parte inferior de la Figura 20 se muestra la gráfica de energía contra la raíz cuadrada del producto de la densidad óptica por la energía; que, de acuerdo al modelo de Tauc, sirve para estimar el ancho de la banda prohibido (E_g) en materiales semiconductores con transiciones electrónicas indirectas (Viezbicke y col., 2015). Para utilizar el modelo de Tauc se requiere el espesor de la película de TiO₂. El valor empleado fue de 47 nm, valor que se reportó

en mi tesis de maestría titulada “DESARROLLO DE UNA CELDA SOLAR HÍBRIDA BASADA EN PTB7 DOPADA CON NANO PARTÍCULAS DE CdS Y FeS₂” y fue obtenido mediante microscopia SEM-FIB de una película de TiO₂ depositada mediante spin coating sobre sustrato de silicio a las mismas condiciones utilizadas en este proyecto.

En este caso se utiliza el borde localizado en 312 nm para estimar gráficamente el valor del E_g. El valor de E_g obtenido resultó 0.29 eV por debajo del valor reportado. Este desplazamiento es pequeño y atribuido a las vacancias de oxígeno en la estructura (Chen, 2009).

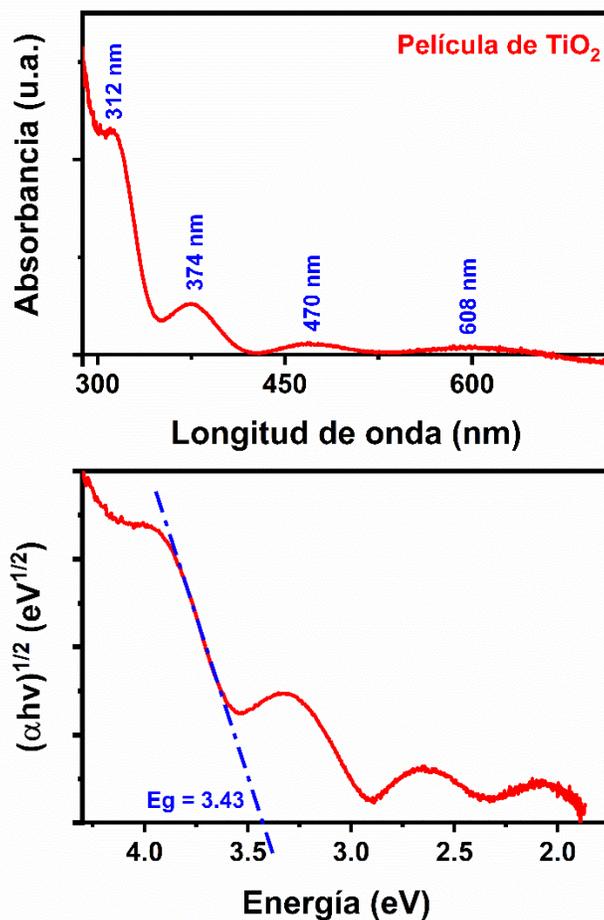


Figura 20. Espectro de absorción UV-Vis, y grafica de estimación del ancho de banda prohibida en la película de TiO₂.

La Figura 21 muestra el difractograma del TiO₂ en polvo. Se observa una buena concordancia en la posición de las señales de difracción respecto al PDF correspondiente al TiO₂ en fase anatasa y señales anchas, lo cual nos da un indicativo de que se obtuvieron tamaños de cristalito de orden nanométrico.

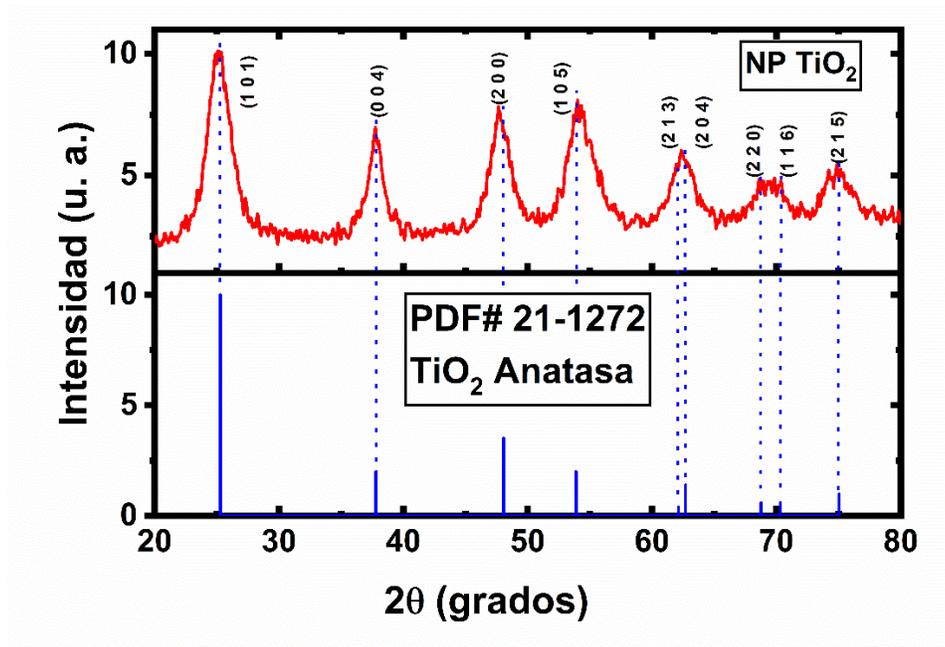


Figura 21. Difractograma de TiO₂ en polvo.

El tamaño de los cristalitos se estimó con el método de Williamson utilizando el ancho a la altura media de los picos principales del difractograma (Kibasomba y col., 2018). El diagrama de Williamson se muestra en la Figura 22 donde se calculó un tamaño de cristalito de 3.9 ± 1.1 nm. Donde B es el ancho del pico a la altura media (FWHM), λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados (en este caso, blanco de cobre $\lambda=1.5406$ Å), K es la constante de forma (estimada en 0.9) y D es el tamaño de cristalito en Å.

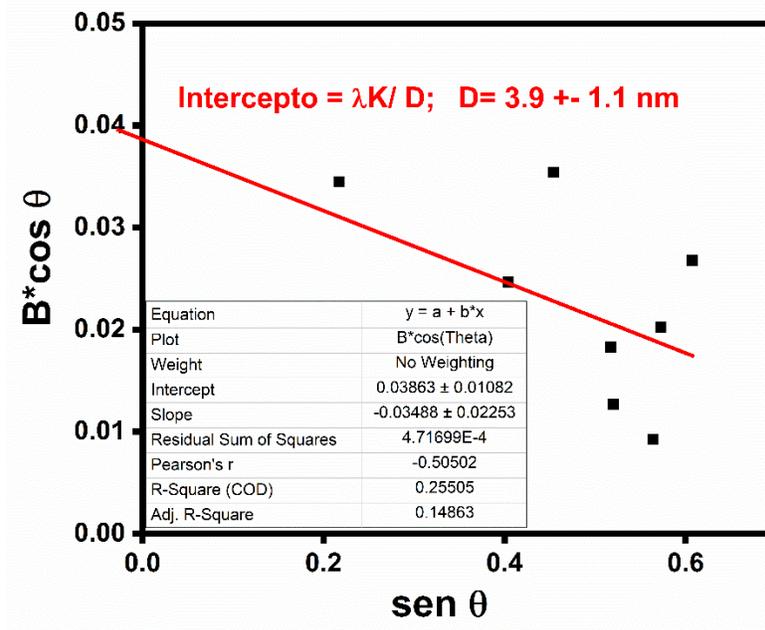


Figura 22. Diagrama de Williamson para obtener el tamaño de cristalito del TiO_2 .

VI.1.2 Puntos cuánticos de CdSe

Los CdSe QD fueron sintetizados de acuerdo con la metodología propuesta. Se caracterizaron utilizando una solución de CdSe QD en tolueno para la espectroscopía UV-Vis, ver anexo IX.1.5. También se obtuvieron los espectros de corrimiento Raman de las películas crecidas, mediante los puntos cuánticos en solución. Finalmente se obtuvo el difractograma de RX, ver anexo IX.1.2, con la muestra de 3.0 nm en polvo.

La Figura 23 muestra los espectros de absorbancia de las tres muestras obtenidas; para esto, al final del proceso de lavado de los QD se disolvieron 2 mg de cada muestra en 4 mL de tolueno. Al lado izquierdo se muestran las curvas de absorbancia de las muestras; en las cuales la zona de interés es la primera banda

de absorción. Mismo que se utilizó para estimar mediante el método de Tauc los anchos de banda prohibidos mostrados en la parte derecha de la figura.

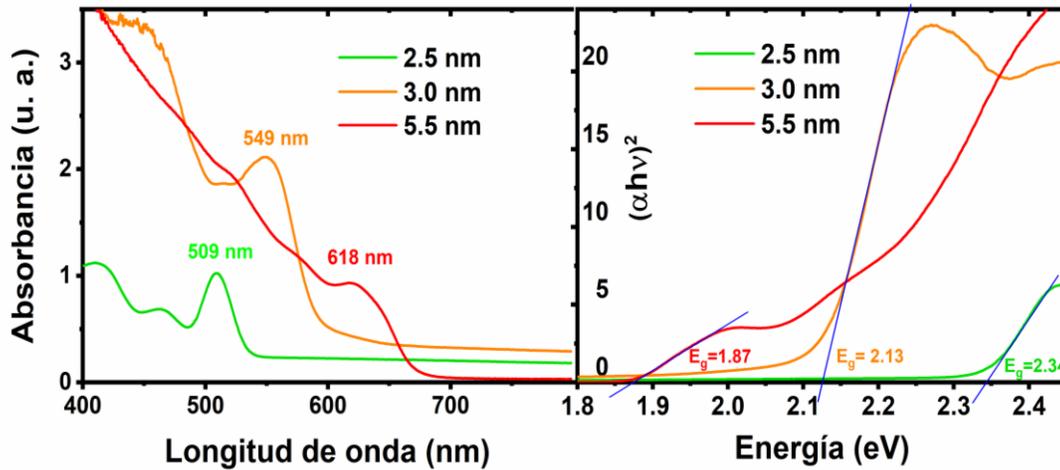


Figura 23. Espectroscopía UV-Vis de CdSe QD en solución de tolueno y gráfica de estimación de ancho de banda prohibida mediante método de Tauc.

Como se habrá notado se han asignado tamaños para identificar cada una de las curvas de absorbancia, lo mismo que en la gráfica para estimar el E_g considerando transiciones electrónicas directas. Estos tamaños resultan de aplicar la fórmula empírica desarrollada por (Yu y col., 2003) que se basa en la longitud de onda máxima del primer borde de absorción en el espectro UV-Vis. La fórmula es la siguiente:

$$D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - 0.4277 \times \lambda + 41.57 \quad (1)$$

donde D es el tamaño de los CdSe QD y λ es la longitud de onda en el máximo de la primera banda de absorción.

La Tabla IV muestra el cálculo de los tamaños de CdSe QD utilizando la Fórmula 1.

Tabla IV. Cálculo de los tamaños de CdSe QD utilizando la formula empírica.

λ_{primera} banda de absorción (nm)	λ^3	λ^2	λ^1	λ^0	Diámetro (nm)	Color con Luz UV
506.0	-344.3	415.9	-216.4	41.6	2.5	verde
547.0	-434.9	486.0	-234.0	41.6	3.0	naranja
619.5	-631.8	623.3	-265.0	41.6	5.5	rojo

La Figura 24 muestra el espectro de corrimiento Raman, ver anexo IX.1.4, para las tres muestras de CdSe QD depositadas en películas delgadas. En el espectro se indican los modos vibracionales Raman típicos para el CdSe en bulto: el modo óptico transversal (TO) a 143.2 cm^{-1} de corrimiento, el modo óptico de fonón superficial (OS) a 188.2 cm^{-1} de corrimiento, el modo de fonón longitudinal de primer orden (1LO) a 210 cm^{-1} de corrimiento y su segunda y tercera repeticiones o sobre tonos (2LO y 3LO) a 414.5 y 622 cm^{-1} de corrimiento, respectivamente (Ben Brahim y col., 2016). En el espectro son visibles, en todas las muestras, los modos 1LO (entre 201.7 y 203.7 cm^{-1} de corrimiento); 2LO, en dos muestras, (a 405.7 cm^{-1} de corrimiento) y 3LO, apenas visible en la muestra (a 613 cm^{-1} de corrimiento). En este espectro encontramos algunas características interesantes, para evidenciarlas se muestra en gris la posición de los modos vibracionales del CdSe en bulto. En general existe un desplazamiento en el corrimiento Raman hacia valores menores; y dicho desplazamiento se incrementa cuando disminuye el tamaño de los QD, este desplazamiento obedece al confinamiento de fonones, por la reducción de tamaño. Además, las señales Raman son más intensas cuando el tamaño se incrementa (Cruz-Gómez y col., 2021).

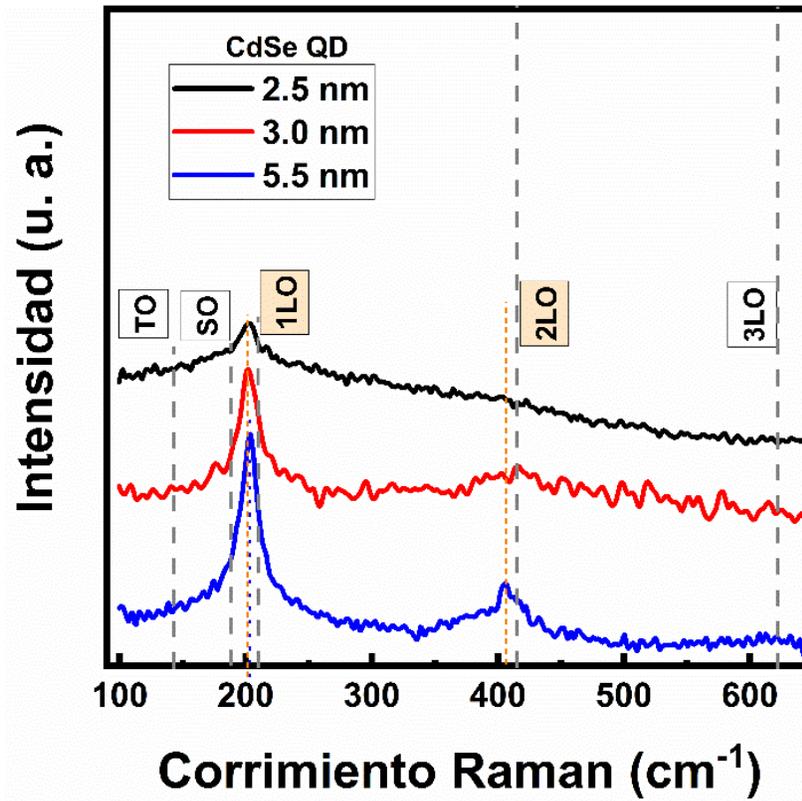


Figura 24. Espectro Raman de CdSe QD de diferentes tamaños (Cruz-Gómez y col., 2021).

En la Figura 25 se muestra el difractograma de los puntos cuánticos CdSe QD 3.0 nm en polvo. Como se esperaba, es evidente el ancho de las señales de difracción dado el tamaño de los QD y también se observa una mezcla de materiales, pudiendo identificarse tres, el CdSe, el CdO y el SeO_2 , utilizando los datos de los PDF correspondientes. En la región entre 18 y 30 grados en el eje 2θ fue necesario realizar una deconvolución, para obtener los picos que estaban integrados en el difractograma; de esta manera se pudieron detectar las señales correspondientes a los planos (2 0 0) y (2 1 0) del SeO_2 , y el plano (1 1 1) del CdSe.

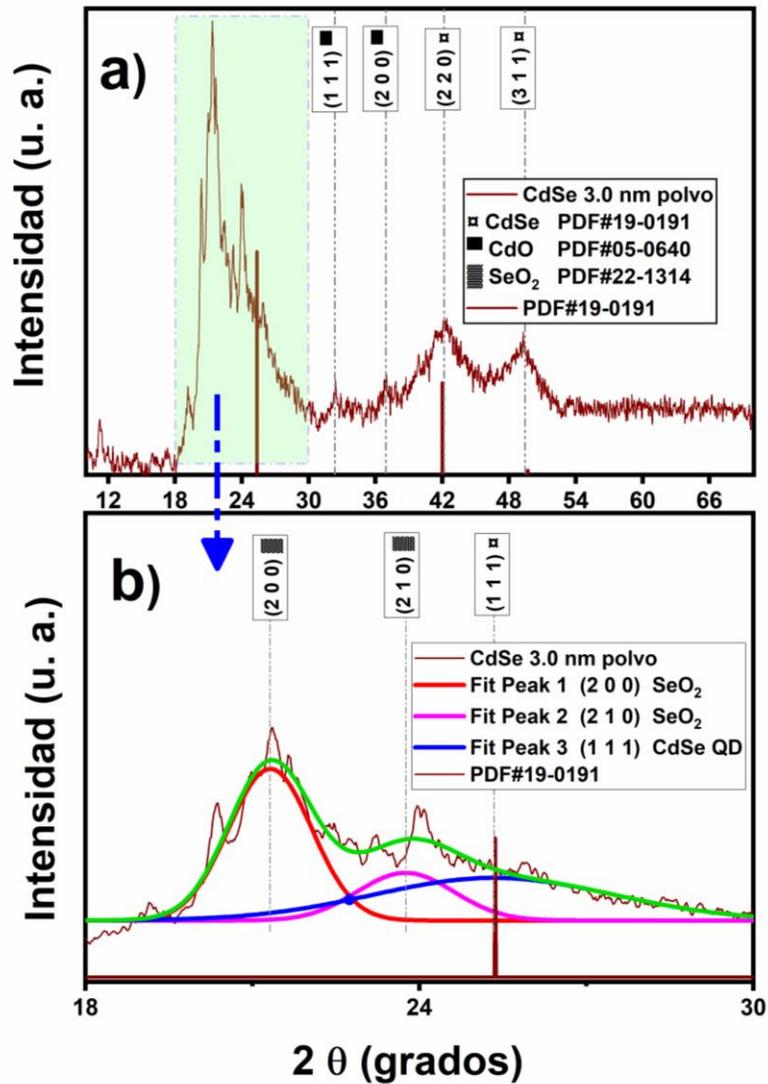


Figura 25. a) Difractograma de CdSe QD de 3.0 nm y b) Deconvolución de la región del difractograma entre los 18 y 30 grados en el eje 2θ (Cruz-Gómez y col., 2021).

VI.1.3 Puntos cuánticos de PbS

En la Figura 26 se muestran cuatro espectros UV-Vis, uno por cada muestra de PbS QD obtenida a una temperatura específica; además de las correspondientes cuatro

gráficas de Tauc, para estimar el E_g de cada muestra. La tendencia es que a mayor temperatura de síntesis se obtienen QD que presentan una mayor longitud de onda de la primera banda de absorción y por lo tanto, un E_g menor. Esto es particularmente importante, ya que nos indica en que zona del espectro solar absorbe la radiación cada PbS QD sintetizado y de esta manera escoger el tamaño de QD que sea de mayor utilidad de acuerdo con el funcionamiento de la celda solar.

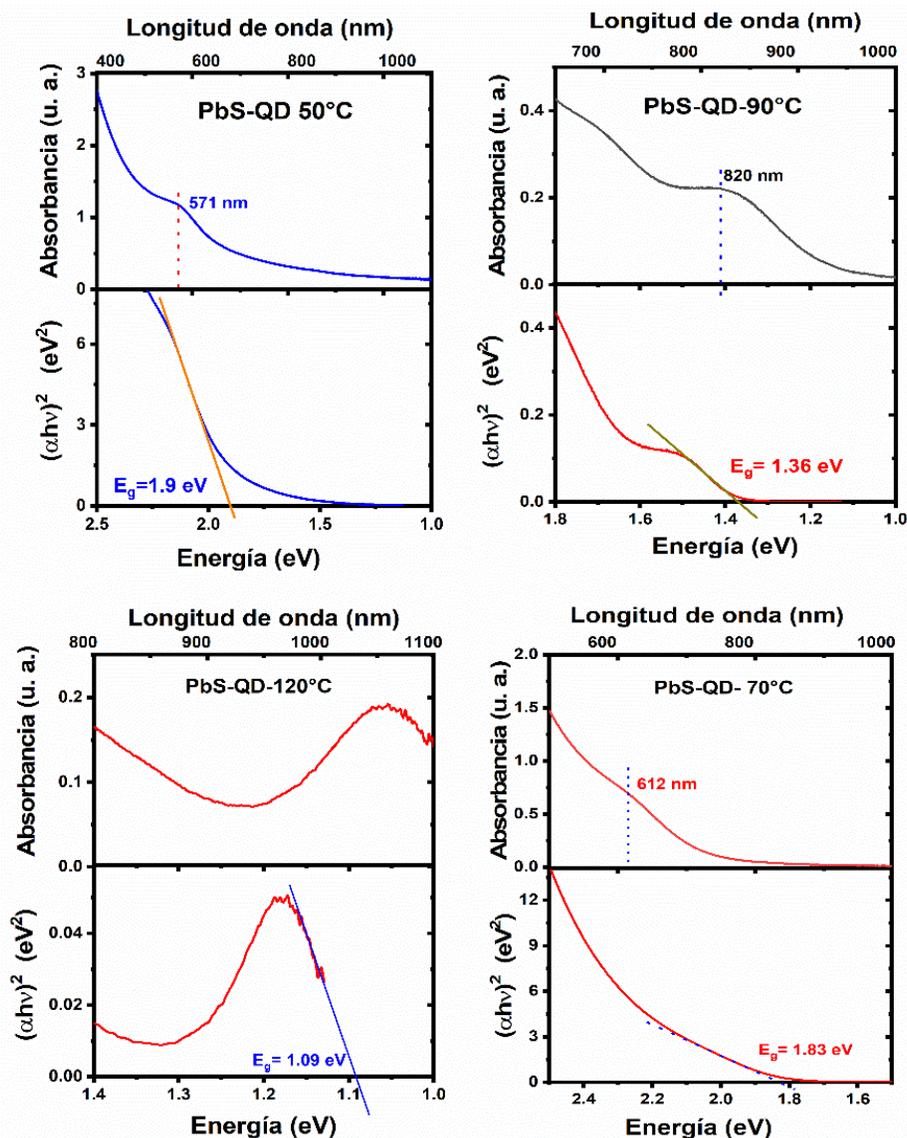


Figura 26. Espectros UV-Vis y estimado de ancho de banda prohibida para PbS QD sintetizados a 50, 70, 90 y 120 °C.

Para obtener el tamaño de los PbS QD se utilizó la ecuación empírica:

$$E_g = 0.41 + \frac{1}{0.0252D^2 + 0.283D} \quad (2)$$

$$(E_g - 0.41)0.0252D^2 + (E_g - 0.41)0.283D - 1 = 0 \quad (3)$$

donde E_g es el ancho de banda prohibido y D es el diámetro de los PbS QD (Pan y col., 2015).

La Tabla V muestra los cálculos realizados para obtener los tamaños de los PbS QD.

Tabla V. Cálculo de tamaños de PbS QD utilizando fórmula empírica.

Temperatura de síntesis (°C)	E_g (eV)	Termino D^2	Termino D^1	Termino D^0	Diámetro (nm)
120	1.09	0.017	0.192	-1	3.9
90	1.36	0.024	0.269	-1	3.0
70	1.83	0.036	0.402	-1	2.1
50	1.90	0.038	0.422	-1	2.0

La Figura 27a muestra la imagen TEM, ver anexo IX.1.6, utilizada para obtener la información y generar el histograma de la muestra sintetizada a 90 °C, mostrado en la Figura 27b; para ello se utilizó el software de acceso libre ImageJ <https://imagej.nih.gov/ij/download.htm>. De igual manera, utilizando el software ImageJ, se trabajó sobre la imagen HRTEM, ver anexo IX 1.6, de la Figura 27c, para obtener los tamaños de distancias Inter planares; y al revisar con el PDF de RX correspondiente al PbS asignar los planos correspondientes. Finalmente, se trabajó con la Figura 27d, de difracción de electrones de área selecta (SAED), para calcular

las distancias en el espacio directo y asignar, de acuerdo con el PDF de difracción de RX del PbS, el plano correspondiente a cada anillo de difracción visible en la Figura 27d.

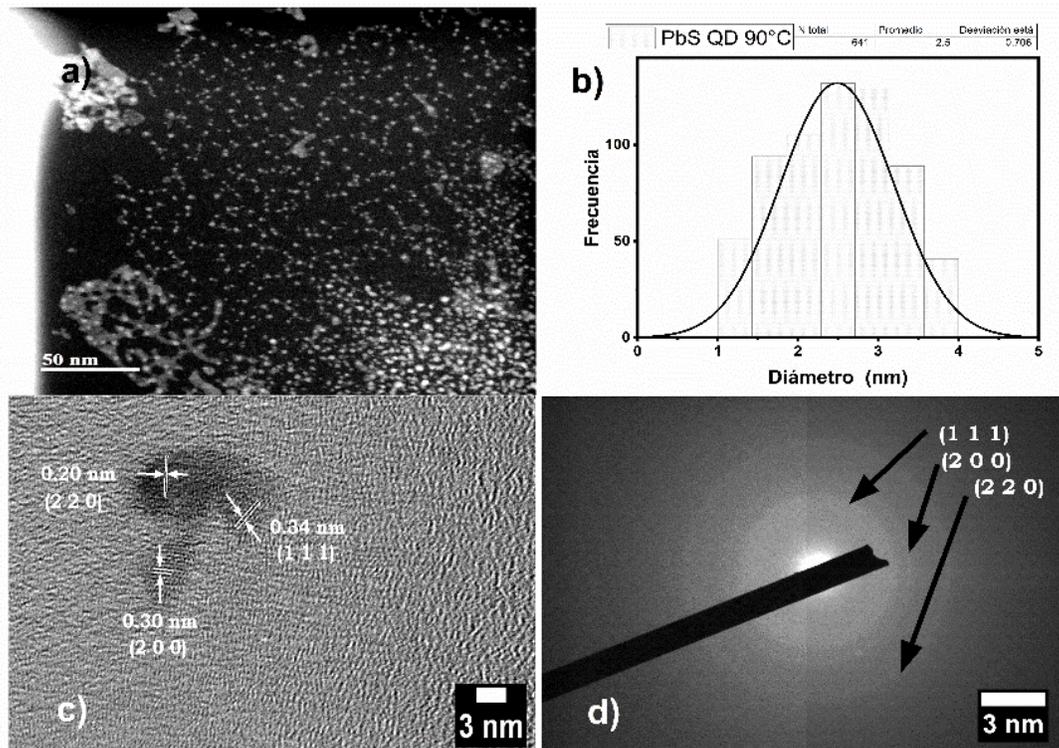


Figura 27. a) Imagen TEM de PbS QD 90 °C, b) histograma de distribución de tamaños de los QD utilizando la imagen a), c) Imagen HRTEM de PbS QD mostrando algunas distancias Inter planares, y d) Imagen SAED de PbS QD.

La Figura 28 muestra el espectro de corrimiento Raman de la muestra de PbS QD 3.9 nm. Los modos se observan a corrimientos de 145, 207, 237 y 280 cm^{-1} . El modo vibracional en 145 cm^{-1} está asociado con la fotooxidación de los QD de PbS, oxidación generada por la energía del láser utilizado para medir. Este proceso oxidativo genera productos como óxido de plomo (PbO) y sulfato de plomo (PbSO₄) (Garcia-Gutierrez y col., 2018); estos modos vibracionales han sido reportados a 132 cm^{-1} y 144 cm^{-1} , cercanos a los 145 cm^{-1} obtenidos aquí y se asignan al

estiramiento de los enlaces Pb-O-Pb (Blackburn y col., 2011). La señal obtenida a 207 cm^{-1} se explica como un modo óptico de la red cristalina de momento angular $l = 0$, reportada entre 196 y 210 cm^{-1} (Cheraghizade y col., 2013; Ge y col., 2005; Wise, 2000; Zhou y col., 2016). El modo vibracional a 280 cm^{-1} está relacionado con la presencia de fonones ópticos en la superficie de los PbS QD, debido al ligante; el aglutinante OA utilizado genera una señal más intensa que algunos otros como el ácido mirístico, o el ácido hexanoico, este modo se ha informado entre 265 y 271 cm^{-1} (Ge y col., 2005; Shkir y col., 2017; Wise, 2000); en los espectros experimentales Raman el modo aparece a 280 cm^{-1} , con buena definición y 9 cm^{-1} de desplazamiento; según lo informado, puede deberse a la aglomeración que se genera al depositar los PbS QD para formar la película, o a la presencia del aglutinante EDT. La señal que aparece a 237 cm^{-1} corresponde al sustrato (FTO sobre vidrio) (Gao y col., 2016; Suresh y col., 2016; Xia y col., 2016).

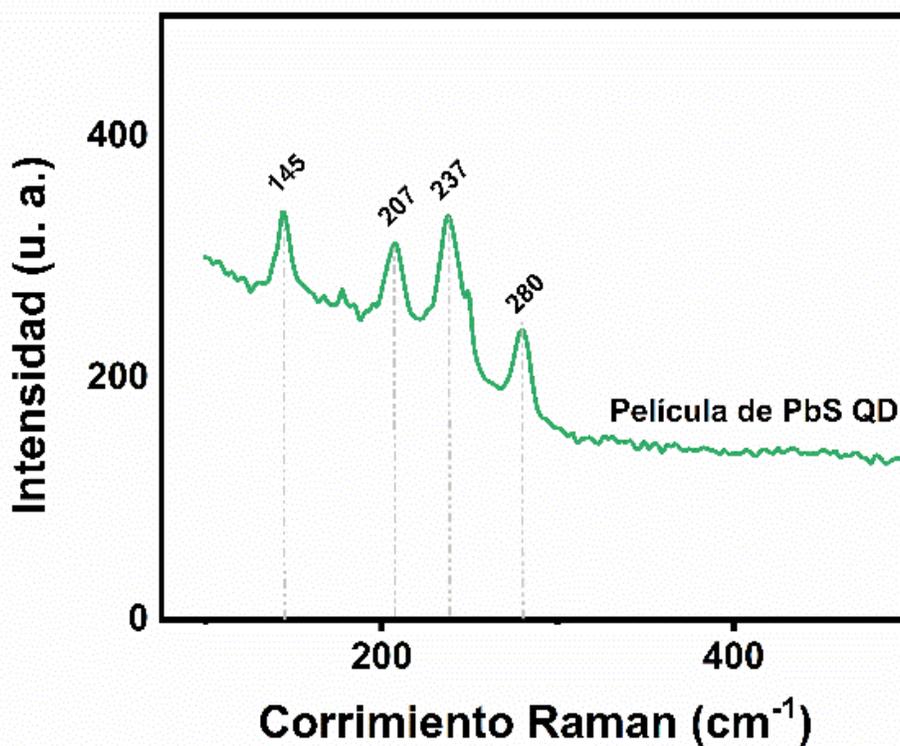


Figura 28. Espectro Raman de PbS QD en película utilizando laser de 532 nm.

VI.1.4 Diseños sobre sustratos de FTO

La Figura 29 muestra los tres pasos principales del trabajo requerido para hacer el diseño sobre los sustratos de FTO depositado sobre vidrio claro. En el primer paso se coloca la cinta Kapton (fabricada con poliimida) en la zona que no se quiere retirar la película de FTO y adicionar estaño en polvo en la zona que si se quiere retirar. En el segundo paso se adiciona gota a gota ácido clorhídrico 5M, para que se lleve a cabo la reacción con el estaño, y de esta manera generar hidrógeno. Al ser una reacción tan exotérmica también ataca la película del FTO, eliminándola de la superficie del vidrio. Y finalmente, en el tercer paso se enjuaga con agua desionizada; se revisa con multímetro para verificar que ya no sea conductora el área eliminada; después se retira la cinta y se procede al lavado con solventes, utilizando el equipo de ultrasonido.



Figura 29. Diseño sobre el FTO utilizando estaño y ácido clorhídrico.

VI.1.5 Condiciones para fabricar las celdas solares

La búsqueda de las mejores condiciones para depositar cada película que forma la celda solar fue la etapa de mayor reto, incluso se utilizaron materiales no propuestos en la metodología de partida. Esperando lograr una mejor comprensión se resume el trabajo realizado en la Tabla VI. Las pruebas están ordenadas en función de la capa transportadora de electrones (ETL). Primero todo lo relativo al uso del TiO_2

ordenados de menor a mayor porcentaje de conversión de potencia (%PCE); a continuación, siguen las pruebas realizadas utilizando PFN como ETL, de igual manera, ordenadas de menor a mayor %PCE y al final se adicionan algunas pruebas realizadas con óxido de zinc (ZnO) como ETL.

Para el caso de las pruebas realizadas con TiO₂ el máximo %PCE obtenido fue de 2.86, con un alto porcentaje de variación. La primera columna indica el material (TiO₂), la concentración de la solución precursora (1:10 o 1:15, 1 de solución original y 10 o 15 partes en volumen de etanol anhidro) y la velocidad de depósito usada en el spin coater. La segunda columna indica la temperatura y el tiempo en horas del tratamiento térmico a la película de TiO₂ depositada. La tercera indica la velocidad del depósito de la capa activa (BHJ) en el spin coater, en todos los casos la solución precursora de la capa activa fue 1:1.5 en peso de PTB7:PC70BM disuelta en clorobenceno con 3% de diiodooctano con una concentración de 25 mg/mL. La cuarta columna indica el tratamiento térmico a la capa activa, ya sea horas de reposo en la caja de guantes, o bien, minutos a la temperatura en °C indicada. La quinta columna indica la cantidad en miligramos de la capa transportadora de huecos (en todos los casos MoO₃). La sexta columna indica el tratamiento térmico a la celda terminada en °C para la temperatura y el tiempo en minutos. La séptima columna indica el material utilizado en el contacto superior, la mayoría plata. La octava columna indica el %PCE máximo obtenido. La novena columna indica el %PCE promedio obtenido. Finalmente, la décima columna indica el porcentaje de diferencia entre el %PCE máximo, y %PCE promedio.

A continuación, siguen las pruebas realizadas con el PFN como ETL. En este caso el máximo %PCE obtenido fue de 5, con una variación contra el valor promedio de 5.6%, que es un gran avance considerando lo obtenido con el TiO₂. Es evidente que el cambio de mayor impacto fue sustituir el contacto superior de plata por aluminio. Los conceptos en las columnas no cambian, salvo el caso de la segunda columna, en la cual se indica el tratamiento térmico a la película de PFN depositada sobre el FTO.

Las últimas pruebas reportadas corresponden al uso de ZnO como ETL. En este caso el %PCE máximo obtenido fue de 1.02 con 9% de variación respecto al %PCE promedio. Este valor es muy bajo respecto a los anteriores.

Tabla VI. Resumen del trabajo realizado en la búsqueda de las mejores condiciones para depositar las películas de la celda solar de PTB7.

ETL	TT _{ETL} (°C/h)	BHJ (min ⁻¹)	TT _{BHJ} (°C/min) (R')	HTL (mg)	TT _{OPV} (°C/min)	Contacto	PCE máx. (%)	PCE prom (%)	Diferencia (%)
TiO ₂ 1:10 4500	600/3.0	1800	R-3	5.0	100/5	Ag	0.04	0.02	100.0
TiO ₂ 1:15 4500	430/1.0	1300	R-1	5.0	150/5	Ag	0.07	0.05	40.0
TiO ₂ 1:15; 4500	500/1.0	1300	R-1	5.0	150/5	Ag	0.09	0.07	28.6
TiO ₂ 1:15 4500	500/1.0	1800	R-3	5.0	100/5	Ag	0.14	0.10	40.0
TiO ₂ 1:15 4500	500/1.0	1400	R-1	5.0	150/5	Ag	0.17	0.11	54.5
TiO ₂ 1:10 4500	600/3.5	1500	150/3.5	5.0	145/5	Ag	0.31	0.24	29.2
TiO ₂ 1:10 4500	600/2.0	1600	R-3	5.5	145/5	Ag	0.35	0.21	66.7
TiO ₂ 1:10 4500	600/3.0	1500	R-3	5.0	100/5	Ag	0.40	0.38	5.3
TiO ₂ 1:10 4500	600/3.0	1500	R-3	5.0	100/5	Ag	0.40	0.38	5.3
TiO ₂ 1:10 4500	600/2.0	1600	R-3	5.5	145/5	Ag	0.63	0.56	12.5
TiO ₂ 1:15 4500	600/3.5	2000	145/3	5.0	145/5	Ag	0.68	0.43	58.1
TiO ₂ 1:10 4500	600/3.5	3000	145/15	5.0	145/5	Ag	0.70	0.57	22.8
TiO ₂ 1:10 4500	600/3.0	1500	R-3	5.0	100/5	Ag	0.86	0.69	24.9
TiO ₂ 1:10 4500	600/3.5	3000	145/10	5.0	145/5	Ag	0.86	0.58	48.3
TiO ₂ 1:10 4500	600/3.5	1500	150/5.5	5.0	145/5	Ag	0.91	0.59	54.2
TiO ₂ 1:10 5000	600/2.0	1200	145/0.5	5.1	145/5	Ag	0.94	0.88	6.8

ETL	TT ETL	BHJ (min ⁻¹)	TTBHJ	HTL	TT OPV	Contacto	PCE máx.	PCE prom	Diferencia
TiO2 1:10 5000	600/2.0	1200	145/0.5	5.1	145/5	Ag	0.94	0.88	6.8
TiO2 1:10 4500	600/3.0	1300	R-1	5.0	150/5	Ag	0.96	0.77	24.7
TiO2 1:15 4500	600/3.5	2000	145/5	5.0	145/5	Ag	1.09	0.91	19.8
TiO₂ 1:10 4500	580/3.5	2000	145/0.5	7.0	145/5	Ag	1.22	1.11	10.0
TiO2 1:10 4500	580/3.5	2000	145/0.5	7.0	145/5	Ag	1.22	1.11	10.0
TiO2/PC70BM 4500/5000	600/3.0	900	145/0.5	5.0	150/5	Ag	1.31	0.66	98.5
TiO₂ 1:10 4500	580/3.5	2000	145/0.5	7.0	145/5	Ag	1.33	1.04	27.9
TiO₂ 1:10 4500	600/3.5	3000	145/5	5.0	145/5	Ag	1.39	1.26	10.3
TiO2 1:10 5000	600/2.0	1200	145/0.5	5.1	145/5	Ag	1.39	1.04	33.7
TiO2/PC70BM 4500/5000	600/3.0	900	145/0.5	5.0	150/5	Ag	1.44	1.27	13.4
TiO2 1:10 4000	600/2.0	900	145/0.5	5.1	145/5	Ag	1.45	1.12	29.5
TiO2 1:10 45004500	630/3.5	1500	145/0.5	5.0	150/5	Ag	1.47	1.02	44.1
TiO₂ 1:10 4500	600/3.5	900	150/5.5	5.0	145/5	Ag	1.62	1.37	18.2
TiO2 1:10 4500	600/3.5	2000	145/3	5.0	145/5	Ag	1.70	1.44	18.1
TiO₂ 1:15 4500	580/3.5	2000	145/0.5	7.0	145/5	Ag	1.76	1.34	31.3
TiO₂ 1:15 4500	580/3.5	2000	145/0.5	7.0	145/5	Ag	1.84	1.55	18.7
TiO2 1:10 4500	630/3.5	1500	145/0.5	5.0	150/5	Ag	2.54	1.46	74.0
TiO2 1:15 4500	430/1.0	2000	145/0.5	5.0	150/5	Ag	2.86	1.02	180.4
PFN 1:0 5000	Ntt	1000	145/0.5	15.0	Ntt	Ag	0.86	0.47	83.0
PFN 1:0 5000	Ntt	1000	145/0.5	15.0	145/5	Ag	1.10	0.47	134.0
PFN 1:0 4000	80/0.5	1000	R-2	15.0	Ntt	Ag	1.10	0.82	34.2
PFN/PC70BM 5000/5000	Ntt	900	145/0.5	5.0	150/5	Ag	1.11	0.77	44.2

ETL	TT ETL	BHJ (min ⁻¹)	TTBHJ	HTL	TT OPV	Contacto	PCE máx.	PCE prom	Diferencia
PFN 1:0 5000	Ntt	1000	145/0.5	15.0	Ntt	Ag	1.22	0.86	41.9
PFN 1:0 5000	Ntt	1000	145/0.5	15.0	145/5	Ag	1.24	0.86	44.2
PFN/PC70BM 5000/5000	Ntt	900	145/0.5	5.0	150/5	Ag	1.27	1.13	12.4
PFN 1:0 4000	Ntt	1200	R-3.5	12.6	145/10	Ag	1.72	1.35	27.4
PFN 1:0 4000	Ntt	1100	R-3.5	12.6	145/10	Ag	1.73	1.63	6.1
PFN 1:0 4000	Ntt	1100	R-3.5 145/8	12.6	145/10	Ag	1.73	1.63	6.1
PFN 1:0 3000	80/0.5	900	R-2	15.0	Ntt	Ag	1.77	1.32	34.1
PFN 1:0 4000	Ntt	1200	R-3.5	12.6	145/5	Ag	1.79	1.76	1.7
PFN 1:0 4000	Ntt	1200	R-3.5 145/4	12.6	145/5	Ag	1.79	1.76	1.7
PFN 1:0 3000	80/0.5	1000	R-2	15.0	150/5	Ag	1.89	1.61	17.4
PFN 1:0 4000	Ntt	1100	R-3.5	12.6	145/5	Ag	1.95	1.32	47.7
PFN 1:0 4000	80/0.5	1100	R-2	15.0	150/5	Ag	2.17	1.91	13.6
PFN 1:0 2600	145/0.008	1300	R-0.5	16.0		Al	5.00	4.69	5.6
ZnO 1:4 4500	600/3.5	3000	145/10	5.0	145/5	Ag	0.87	0.62	40.3
ZnO 1:8 4500	600/3.5	1500	150/5.5	5.0	145/5	Ag	1.11	1.02	9.0

R* tiempo de reposo en horas

La Figura 30 muestra la curva JV, ver anexo IX.1.1, de la mejor celda obtenida, incluyendo sus parámetros de operación y la estructura resultante. Como puede verse, el cambio respecto a la de inicio fue importante (ver Sección V.4), se cambió el contacto superior y el ETL, además de que se modificaron o eliminaron los tratamientos térmicos a BHJ y celda terminada. Esta será la celda de base utilizada

para revisar la inclusión de los puntos cuánticos y la reducción de la resistencia debida al óxido conductor transparente.

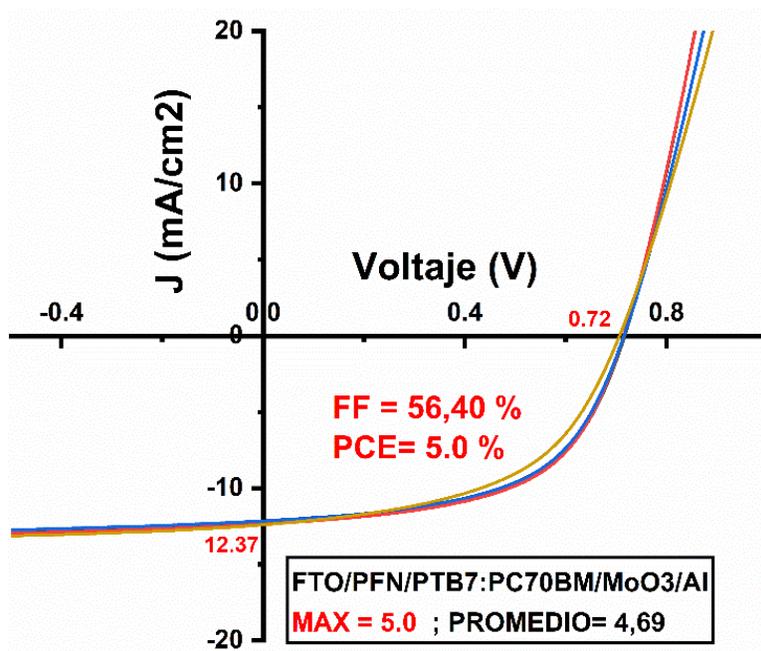


Figura 30. Celda solar mejorada FTO/PFN/PTB7:PC70BM/MoO₃/Al.

En la Tabla VII se muestra un resumen con las principales pruebas realizadas a las celdas solares, utilizando en la capa activa el polímero P3HT y el derivado de fullereno PC70BM; utilizados en una relación 1:1 en peso, disueltos en clorobenceno con 3% de diiodooctano y una concentración de 25 mg/mL.

Se utilizaron varios ETL, solos o en combinación: TiO₂, dióxido de titanio mesoporoso (TiO₂-mp), plata (Ag) y poli3-exiltiofeno (P3HT). El mejor valor de %PCE se obtuvo utilizando como ETL una capa de TiO₂ depositada sobre FTO y sobre esta película otra de TiO₂ en combinación con P3HT, llevado a tratamiento térmico por dos horas a 450 °C. El máximo %PCE obtenido fue de 2.04 con 9% de variación respecto al %PCE promedio.

Tabla VII. Resumen del trabajo realizado en la búsqueda de las mejores condiciones para depositar las películas de la celda solar con P3HT.

ETL	TT _{ETL} (°C/h)	BHJ (min ⁻¹)	TT _{BHJ} (°C/min)	HTL (mg)	TT _{OPV} (°C/min)	Contacto (material)	PCE máx. (%)	PCE prom (%)	Diferencia (%)
TiO ₂	600/3	2000	150/10	5.0	110/10	Ag	0.11	0.09	14.5
Ag/TiO ₂ /TiO ₂ mp: P3HT	500/3	2000	120/5	8.0	120/6	Ag	0.19	0.13	31.6
PFN	120/0.00 8	1280	120/5	16.0	120/10	Ag	0.30	0.21	30.0
TiO ₂ /TiO ₂ mp	450/3	1000	120/15	5.0	120/20	Ag	0.78	0.74	5.1
TiO ₂ /TiO ₂ :P3HT	500/3	1300	120/5	5.0	120/20	Ag	0.83	0.63	24.1
TiO ₂ /TiO ₂ mp: P3HT	480/3	2500	130/1	5.0	130/6	Ag	1.14	1.08	5.3
TiO ₂ /TiO ₂ :P3HT	480/3	2000	130/0.5	5.6	130/1.5	Ag	1.37	1.03	24.8
TiO ₂ /TiO ₂ mp: P3HT	450/2	1500	120/5	5.0	120/6	Ag	2.04	1.93	5.4

La Figura 31 muestra la curva JV, y los parámetros de operación de la mejor celda obtenida con la capa activa P3HT:PC70BM. Como se puede observar, hay una disminución general en los parámetros, si los comparamos con los obtenidos con la capa activa PTB7:PC70BM. Es por lo que la base para todo trabajo posterior se realizó, como ya se comentó, tomando como base la celda con BHJ PTB7:PC70BM con un %PCE de 5, mostrada en la Figura 30.

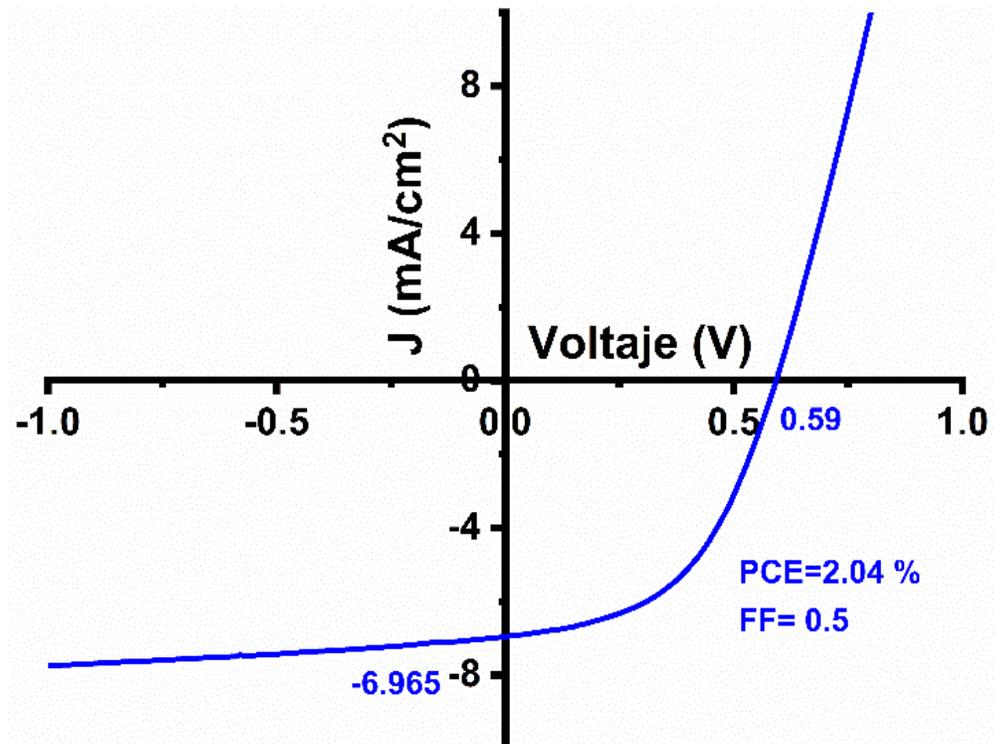


Figura 31. Mejor celda FTO/TiO₂/TiO₂-p: P3HT/P3HT:PC70BM/MoO₃/Ag.

VI.2 Cálculo de las resistencias en serie y en paralelo

Para el cálculo de las resistencias en serie y en paralelo se utilizaron dos metodologías. La primera fue mediante la prueba de impedancia en obscuro de las celdas solares, ver anexo IX.1.3 y la segunda, mediante la revisión de las propiedades JV en obscuro de las celdas solares.

En la primera se aplica un voltaje de corriente alterna pequeño (10mV), y se realiza un barrido de frecuencias desde 0.1 Hz hasta 10⁶ Hz; obteniendo entre 8 y 10 puntos en cada orden de magnitud de frecuencia. Esta prueba requiere de una temperatura controlada, de un cable menor a un metro, para evitar efecto sobre la impedancia y de una caja de Faraday que evite las interferencias de campos eléctricos de equipos cercanos, cuando se haga la prueba a frecuencias bajas. Los datos se presentan

en dos tipos de gráficas equivalentes, la gráfica de Bode y la de Nyquist. En la de Bode se gráfica la frecuencia (Hz) en el eje de las abscisas, en el eje de las ordenadas se grafican el módulo de la impedancia (ohm) y el desplazamiento de la fase de la onda (grados). Se utilizan dos escalas en las ordenadas y una en las abscisas. La grafica de Nyquist tiene en el eje de las abscisas la parte real de la impedancia (ohm) y en el eje de las ordenadas el negativo de la parte imaginaria de la impedancia; el barrido de frecuencia resulta de derecha (menor frecuencia) a izquierda (mayor frecuencia). La Figura 32 muestra las gráficas mencionadas para una celda en particular.

Para obtener los valores de las resistencias en serie y en paralelo se utiliza el software "Gamry Echem Analist" de la marca del equipo utilizado. Para hacerlo, el software realiza el ajuste con uno o varios modelos preestablecidos; los que ajustan a la naturaleza de las celdas solares aquí fabricadas son el Randles y el CPE, estos modelos se muestran en la Figura 33. El Randles incluye una resistencia en serie con un circuito capacitor-resistencia (RC). El modelo PCE es prácticamente idéntico, con la salvedad de que la capacitancia no es una capacitancia pura, involucra un factor "n", que entre más se acerca a uno más cercano estará este modelo al Randles. Este valor de "n" sirve para ajustar los defectos y problemas de homogeneidad en la unión np que evitan que se comporte como una capacitancia pura, de una manera muy general este parámetro absorbe las imperfecciones de la capa activa y ayuda a lograr un mejor ajuste contra los datos y nos da una idea del grado de impurezas e imperfecciones presentes en la capa activa. El software nos muestra el ajuste obtenido con el modelo o modelos utilizados y es comparado contra los datos experimentales, ver la Figura 32. Además, genera un resumen de los valores de la resistencia en serie, la resistencia en paralelo, la capacitancia y el valor de "n", cuando aplique, adicionando sus errores respectivos. Además, entrega la bondad de ajuste del modelo contra los datos (ver Tabla VIII).

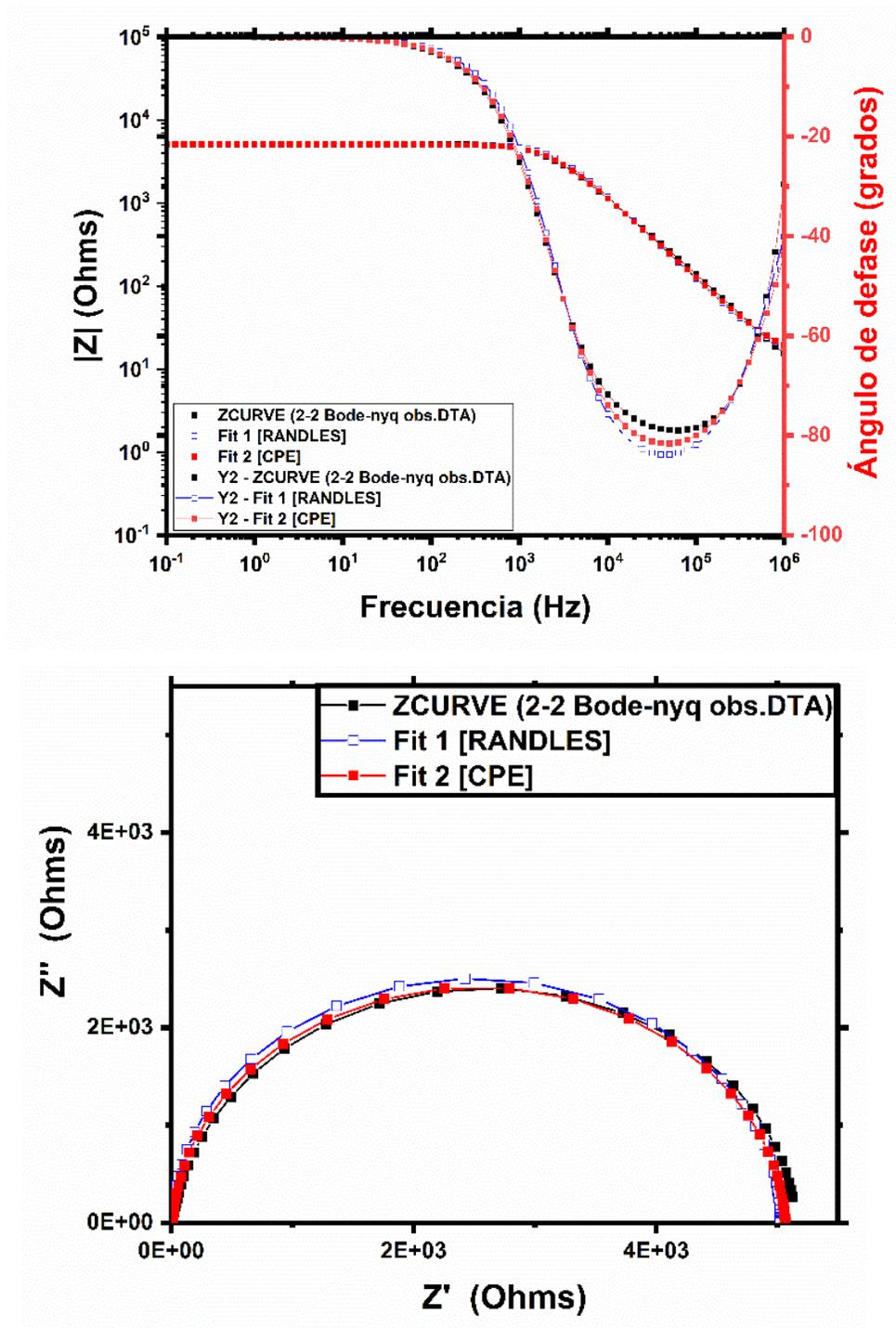


Figura 32. Obtención de las resistencias en serie y en paralelo de una celda solar mediante el ajuste de datos de impedancia, con modelos de Randles y CPE; ajuste mostrado sobre gráficas de Bode (arriba) y Nyquist (abajo).

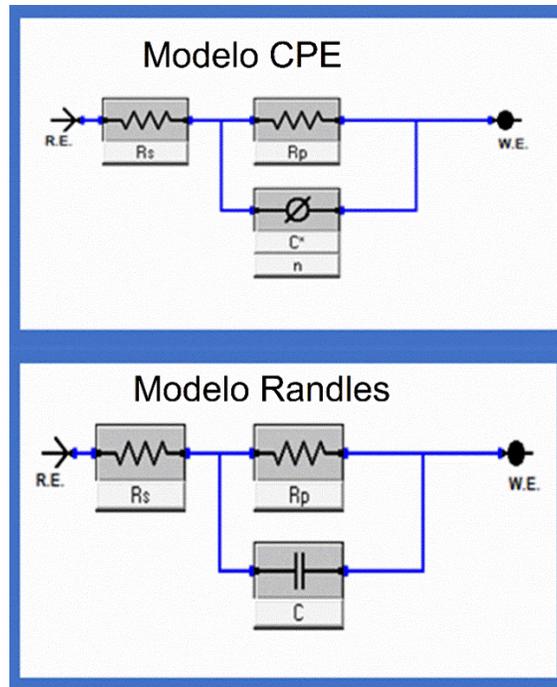


Figura 33. Modelos CPE y Randles utilizados en el ajuste de los datos de impedancia de las celdas solares.

Tabla VIII. Ejemplo de cuadro de resultados para el ajuste de datos de impedancia de una celda solar utilizando el modelo CPE.

Parámetro	Valor	\pm error	Unidades
R_p	184.4	907.5E-3	Ohm
R_s	031.8	211.3E-3	Ohm
C^*	516.1E-9	33.6E-9	S s ⁿ
n	966.1E-3	6.2E-3	
Bondad de ajuste	784.1E-6		

La segunda metodología con la que se trabajó fue la obtención de los datos JV en obscuro. En obscuro no hay generación de corriente en la celda solar; por lo cual el modelo eléctrico de la celda solar se simplifica al mostrado en la Figura 34. Los datos se grafican en escala logarítmica en el eje de las ordenadas, donde se colocan los valores de corriente o densidad de corriente. En las abscisas se coloca el intervalo del potencial eléctrico en el que se realizó el barrido; se recomiendan incrementos del orden de 0.001 V para tener una curva bien definida y realizar el barrido desde -0.5 V hasta 3 o incluso 4 V. De manera que se tenga buena definición de las tres zonas de la curva; la primera cercana a 0 V del lado positivo para realizar un ajuste de la mejor recta posible y obtener la resistencia en paralelo; la segunda, que es la región intermedia y que al igual trazando la mejor recta posible y llevando a su intersección encontramos el valor de la corriente de fuga del diodo (J_0). La tercera zona, al final de la curva, donde al igual se obtiene la mejor recta de ajuste para estimar el valor de la resistencia en serie (Nolasco y col., 2014). La Figura 35 muestra el ejemplo de la estimación de estos parámetros utilizando una curva IV en obscuro.

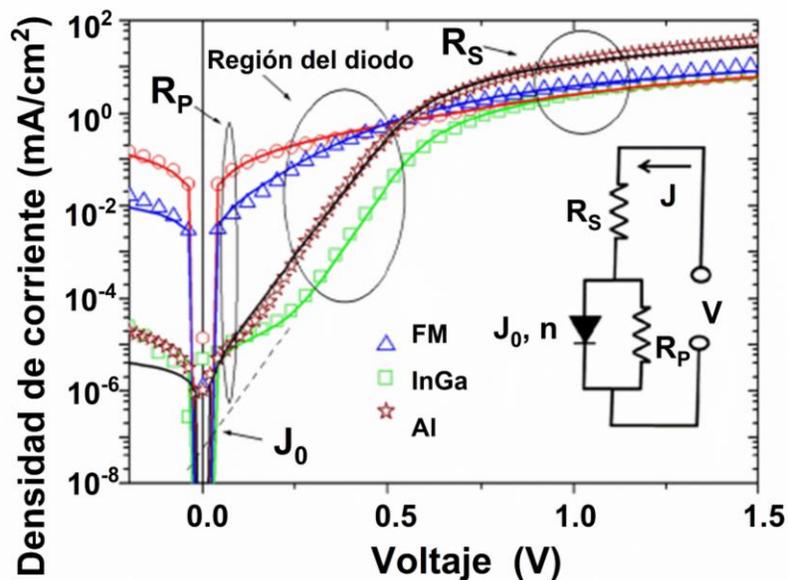


Figura 34. Modelo para estimar las resistencias en serie y en paralelo de una celda solar utilizando las mediciones JV en obscuro (Nolasco y col., 2014).

En la Figura 36 se muestra una comparación de los resultados obtenidos utilizando las dos metodologías. Como se observa, los valores son bastante cercanos y en general un poco menores para la metodología de la curva JV en oscuro. Decidir cuál metodología es la mejor, después de conocer y trabajar con ambas, no es tan difícil; los puntos cruciales son la facilidad en el proceso y la probabilidad de error. Y en el caso de la facilidad de medición ambos resultan equivalentes; la diferencia es en la probabilidad de error, que, para la metodología de las curvas JV en oscuro resulta mayor, dado que el proceso es meramente manual durante el trazado de las rectas de ajuste. Es por lo anterior que se decidió utilizar la metodología de impedancia para la obtención de las resistencias en serie y en paralelo.

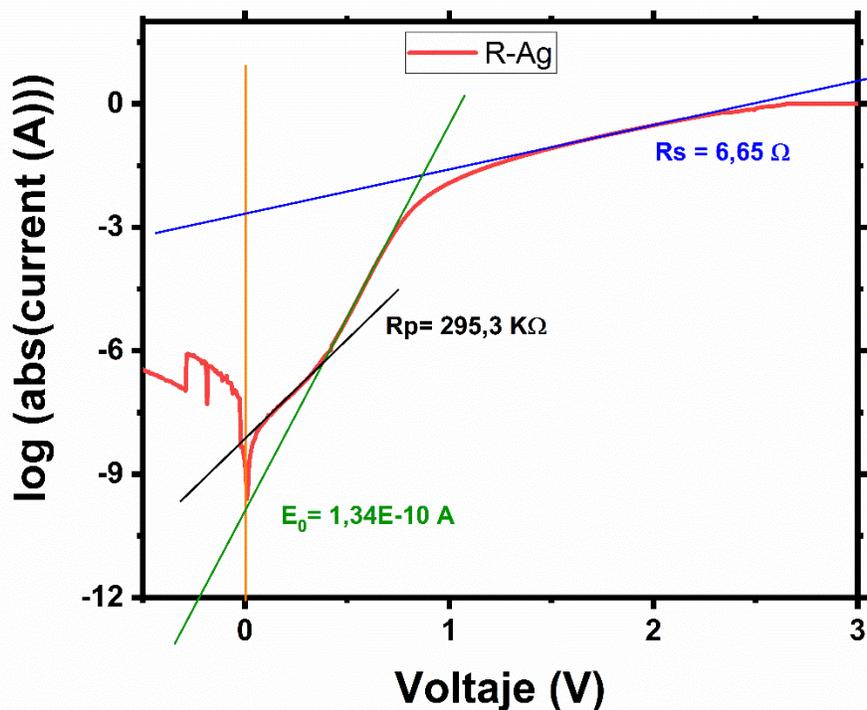


Figura 35. Ejemplo del uso del modelo JV en oscuro para estimar el valor de las resistencias en serie y en paralelo de una celda solar.

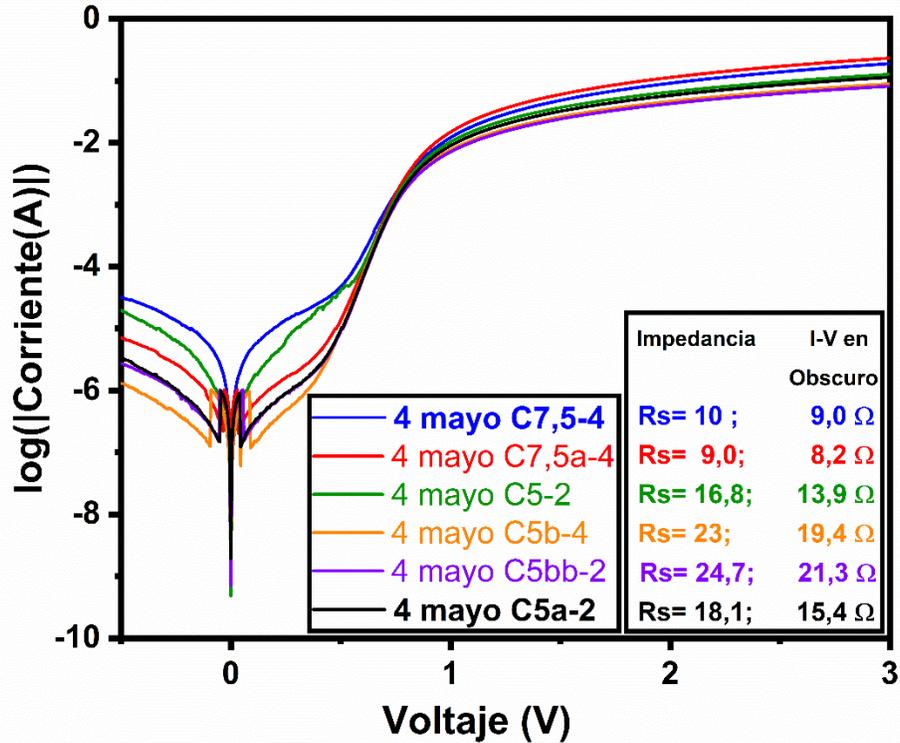


Figura 36. Comparativo de los resultados de las resistencias en serie utilizando los métodos de impedancia, y del modelo JV en obscuro.

VI.3 Mejora de la resistencia en serie de celdas solares

Utilizando la celda de PTB7 como base se realizó la prueba de los puntos cuánticos y de los metales cobre, plata y bismuto para reducir la resistencia en serie y para incrementar el %PCE.

Cuando se utilizaron los CdSe QD en la celda solar de base, los resultados no fueron los esperados; para entender esta situación se recurre a la Figura 37 y al conocimiento ya descrito respecto al funcionamiento de una celda solar orgánica. La Figura 37 muestra la ubicación de la energía de las bandas de conducción y de valencia de los CdSe QD sintetizados y el diagrama energético de la celda solar de base. Como ya se comentó en la sección precedente, en las celdas orgánicas los

excitones generados tienen una alta energía por lo cual, para separar los excitones en portadores de carga se requiere de una energía mucho mayor que la presente a la temperatura ambiente en la estructura del material (≈ 25 meV). Dicha energía está entre 300 y 500 meV y se obtiene de la diferencia entre la energía del LUMO del polímero PTB7 y la energía del LUMO del PC70BM, o la energía del nivel de conducción de los CdSe QD; dicha diferencia debe ser ≥ 300 meV. En el caso particular de CdSe QD vemos que no se da este mínimo requerido; entonces, no habrá esta energía mínima necesaria para separar los excitones en portadores de carga, e inevitablemente se recombinan y se pierden. Esta es la razón de que el uso de los CdSe QD no fuera una opción viable con el polímero. Esto no quiere decir que los CdSe QD no sean utilizables; únicamente que para este caso específico no se ajustan a las necesidades propias de las celdas aquí planteadas; para usarlos en celdas orgánicas se requiere de un polímero con nivel de energía LUMO de al menos 3.1 eV.

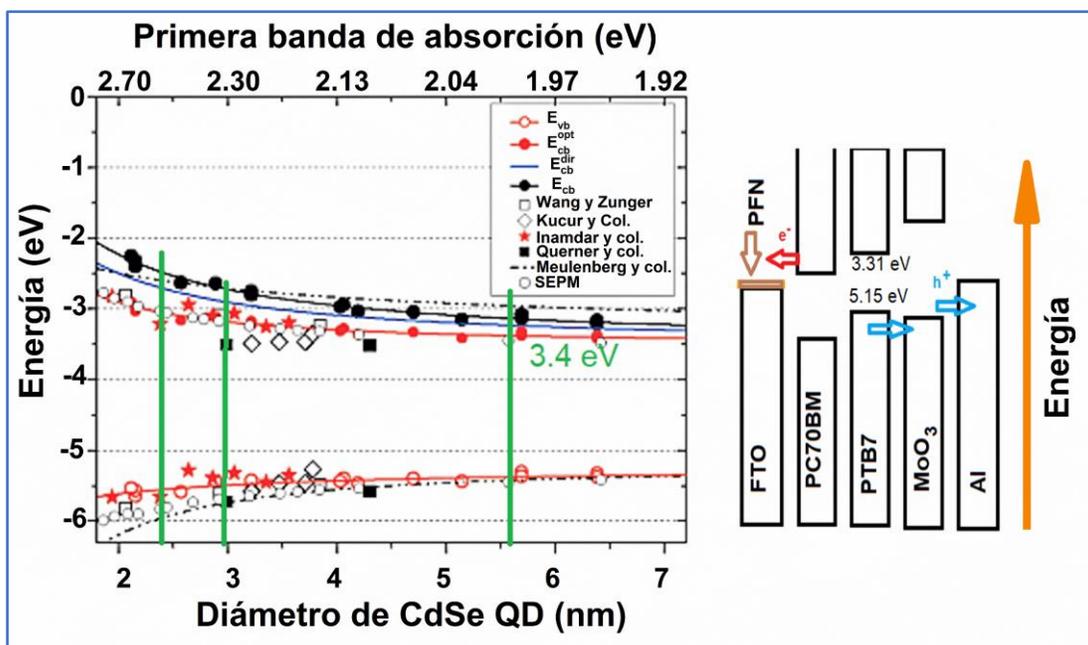


Figura 37. Niveles energéticos de los puntos cuánticos de CdSe (Jasieniak y col., 2011) (izq.) y diagrama energético de la celda base (der.).

Por otra parte, en el caso de los PbS QD (semiconductor tipo p) la situación es diferente, ver Figura 38. Si observamos los niveles de energía de las bandas de conducción y de valencia de los PbS QD; notamos que, para el tamaño más grande la energía de la banda de conducción está un poco por debajo del LUMO del PTB7, y por arriba del nivel LUMO del PC70BM. Entonces, al tratarse de un material inorgánico es suficiente la energía de la red cristalina para separar los excitones fotogenerados. Que por tener su nivel de conducción por arriba del nivel LUMO del PC70BM los electrones se transportan de manera natural hacia este material.

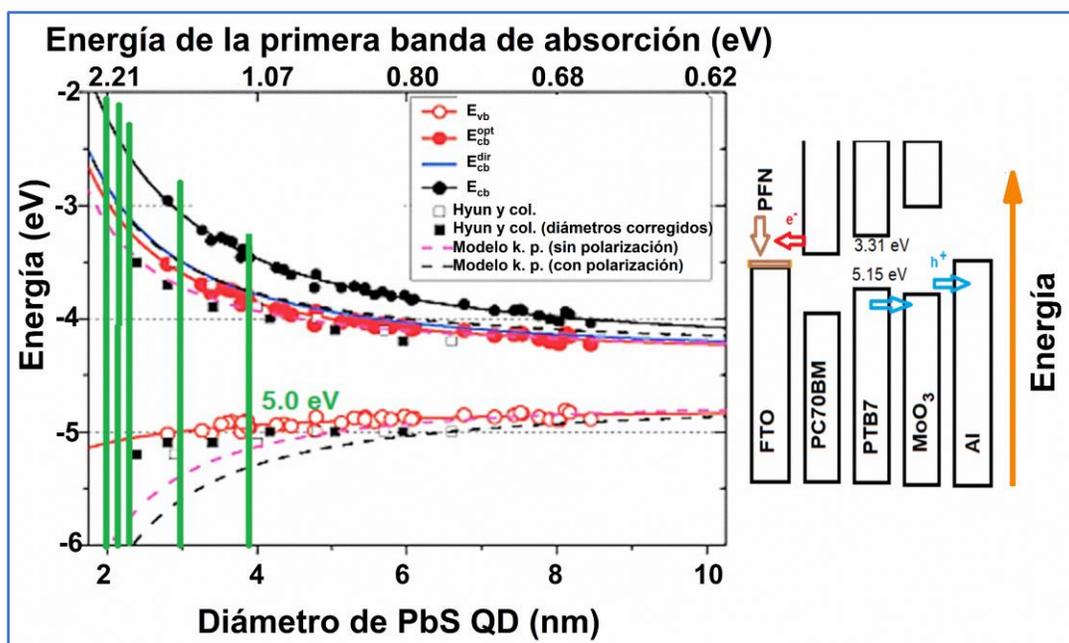


Figura 38. Niveles energéticos de los puntos cuánticos de PbS (Jasieniak y col., 2011) (izq.) y diagrama energético de la celda base (der.).

Para revisar el efecto de los PbS QD se fabricaron celdas con diferentes porcentajes de adición. En la Figura 39 se muestran los resultados obtenidos con la adición de los diferentes porcentajes en peso de los PbS QD. En esta gráfica se observa que

porcentajes altos no son adecuados; posiblemente por la aglomeración resultante de una alta concentración de QD. Los porcentajes por debajo del 1% son los que tienen mejor funcionamiento hasta llegar a 0.4%, donde se obtiene el mejor valor de conversión de potencia; por debajo de 0.4 el funcionamiento disminuye, en este caso el efecto de los PbS QD se diluyen y ya no tienen un efecto significativo. También se muestra en la gráfica la curva JV de la celda base y %PCE de las diferentes celdas; se observa una mejora en la celda con 0.4% de PbS QD respecto a la celda base.

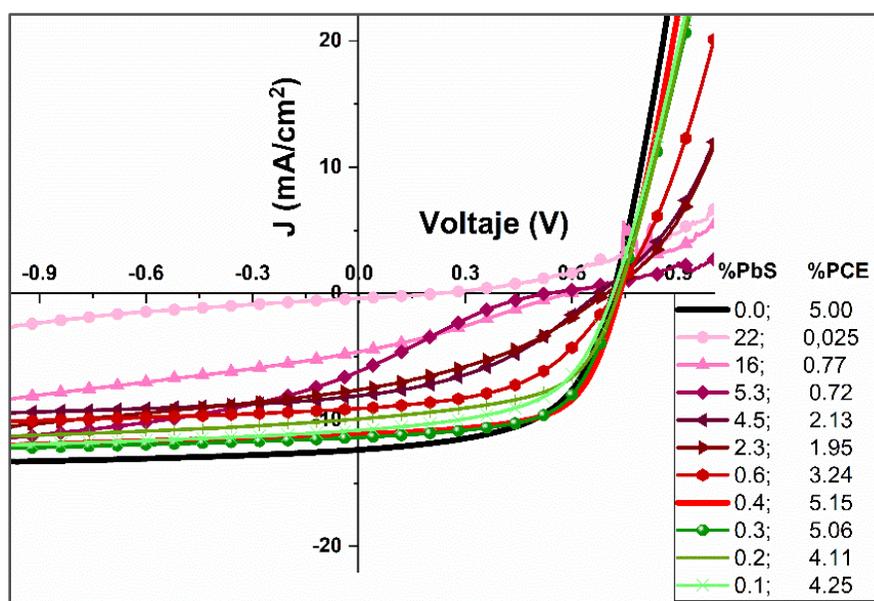


Figura 39. Diagrama de la inclusión de los diferentes porcentajes de PbS QD de 3.9 nm en la celda solar con PTB7.

La Tabla IX presenta un resumen numérico de las celdas mostradas en la Figura 39. Incluye el porcentaje de adición de PbS QD, desde cero hasta 22.2; los valores de %PCE y FF máximos, los valores de %PCE y FF promedios, las resistencias en serie y las resistencias en paralelo.

Cuando se revisan los datos de la Tabla IX mostrados gráficamente en la Figura 40, se nota que se obtiene un mejor %PCE y una disminución de la resistencia en serie respecto a la celda base. Se observa coherencia en la tendencia de los parámetros; menor resistencia en serie para 0.4%, mayor %PCE para 0.4%, mejor FF para la celda con 4% de PbS QD. En el único parámetro que hay una ligera falta de consistencia es en la resistencia en paralelo; que para la celda con 4% es buena (del orden de $10^3 \Omega$), pero no la mayor, que corresponde a 0.3% de PbS QD. De manera que con el PbS QD se obtiene una mayor eficiencia y una menor resistencia en serie.

Tabla IX. Resumen de los parámetros de las celdas solares con diferentes porcentajes de PbS QD.

PbS-QD (%)	PCE _{MAX} (%)	FF _{MAX} (%)	PCE _{promedio} (%)	FF _{promedio} (%)	Rs (Ohm)	Rsh (kOhm)
0.00	5.00	56.4	4.69	55.0	19.2±0.8	5250.00 ± 1625
22.20	0.03	29.0	0.02	26.4	18.6 ±0.7	0.72 ±0.01
16.00	0.77	28.1	0.74	24.0	58.0 ±1.2	2.69 ±0.02
5.30	0.72	21.2	0.65	17.5	24.7 ±1.6	4.15 ±0.07
4.50	2.13	39.0	1.96	37.8	24.7 ±0.7	4.15 ±0.05
2.30	1.95	36.9	1.31	33.4	23.8 ±0.7	4.13 ±0.05
0.60	3.24	49.1	3.17	48.1	23,3 ±0.7	19.91 ±0.34
0.40	5.15	62.8	5.02	61.7	17.4 ±0.7	1382.00 ±294
0.30	5.06	61.0	4.85	58.9	31.2 ±0.6	4130.00 ±128
0.20	4.11	56.6	4.00	55.3	28.1 ±0.7	217.30 ±8.72
0.10	4.25	54.9	4.07	53.8	20.7 ±0.6	59.84 ±0.34

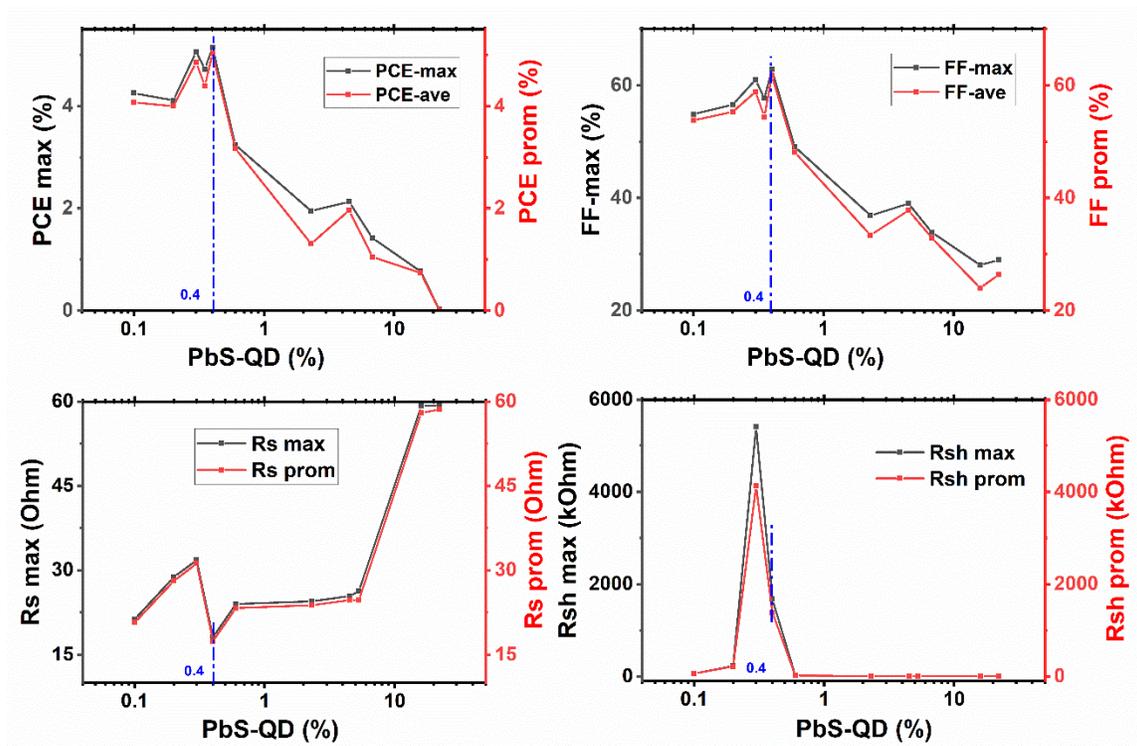


Figura 40. Resumen de los parámetros de las celdas solares con inclusión de diferentes porcentajes de PbS QD.

El trabajo con la película de FTO inicia con el depósito de películas de cobre, plata y bismuto utilizando 3 mg del material; el espectro de transmitancia de estas películas se muestra en la Figura 41. Naturalmente, disminuye la radiación que pasa a la capa activa, entonces el beneficio de disminuir la resistencia en serie va acompañado de una disminución en la radiación incidente y por lo tanto en la generación de excitones. Por lo cual es importante utilizar películas delgadas que no disminuyan en gran medida la transmitancia, que ya está disminuida al 80% debido al vidrio y la película de FTO. Los espesores indicados en la Figura 41 fueron estimados utilizando el cálculo teórico obtenido de la página de Kurt J. Lesker Company, cuya dirección de internet es: https://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/deposition-materials-notes.cfm?pgid=al1. Desde este punto de vista, en la Figura 41 la mejor película es

la correspondiente al bismuto y la peor es la correspondiente a la plata, posiblemente incrementa la reflexión en la zona del visible disminuyendo la transmitancia.

En la Figura 42 se muestran los espectros de transmitancia de las películas de FTO con plata, cobre y bismuto, más la película de PFN y sus correspondientes espectros con la capa activa. De manera que se puede ver el área entre ellas, que sería la radiación que absorbe la capa activa. En general la celda con FTO sin metal absorbe un poco más, las celdas con cobre y bismuto están muy cercanas, y la celda con plata definitivamente absorbe menos que todas.

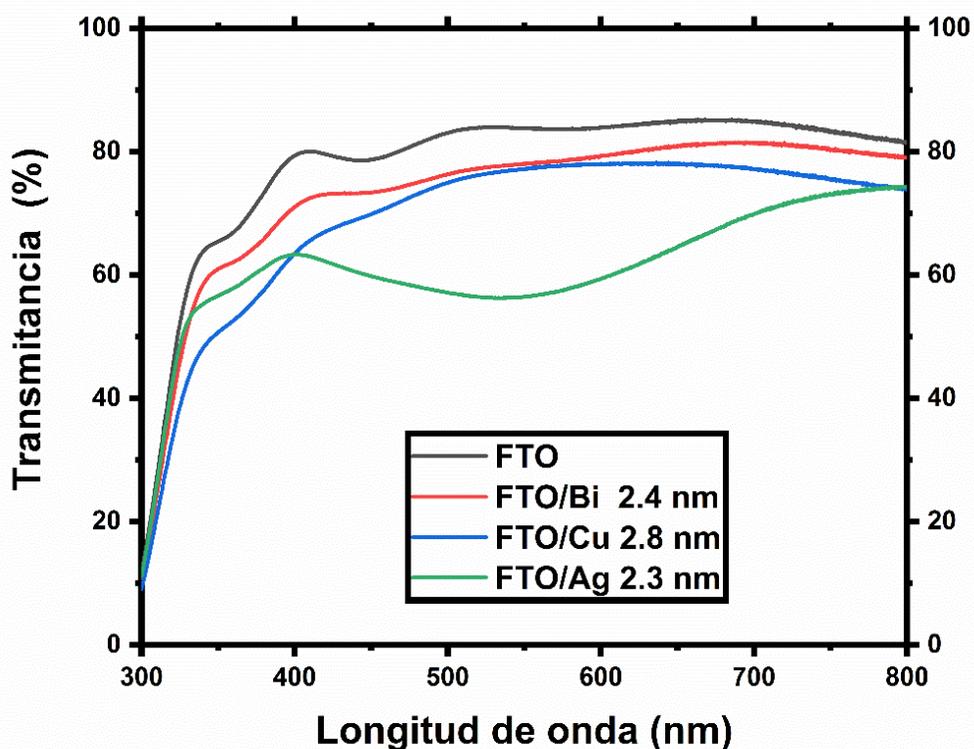


Figura 41. Espectros UV-Vis de transmitancia de las películas de bismuto, cobre y plata depositadas sobre FTO.

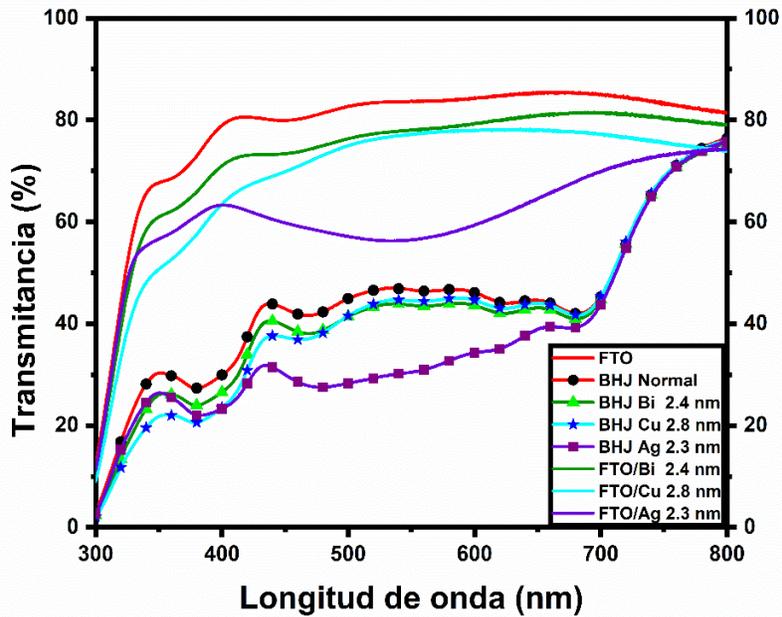


Figura 42. Espectros UV-Vis de transmitancia de las películas de bismuto, cobre y plata depositadas sobre FTO y de las correspondientes capas activas sobre FTO y cada metal más PFN.

En la Figura 43 se muestran las curvas JV resultantes de las celdas fabricadas con diversas cantidades de plata (izquierda) y las celdas con bismuto, cobre e incluso TiO_2 a dos concentraciones (derecha). El uso de la plata no resultó en mejores parámetros y el bismuto por arriba de ≈ 2.4 nm tiene mejores resultados, pero no por arriba de la celda base; las celdas con cobre tienen el peor funcionamiento y las celdas con TiO_2 tienen funcionamiento bueno, pero por debajo de las de bismuto.

En la Figura 44 se muestra la celda con ≈ 2.4 nm de bismuto, la cual tiene el mejor desempeño, que está por arriba de la celda base y la celda con 0.4% de PbS. En la figura se muestran los parámetros de operación, todos mejores a los obtenidos con anterioridad. Llama la atención el factor de llenado de 0.63, que es un valor muy bueno en este tipo de celdas. Además, tiene un incremento en el %PCE y una reducción en la resistencia en serie, que eran los objetivos de esta sección. Esta

celda fue la de referencia para fabricar las celdas de área grande que formaron el prototipo del panel solar.

Se realizaron más experimentos; se trabajó sin FTO, haciendo rejillas y medias rejillas con los metales de trabajo. Estos experimentos no dieron buenos resultados, en la Figura 45 se muestran las rejillas y medias rejillas (líneas en una sola dirección).

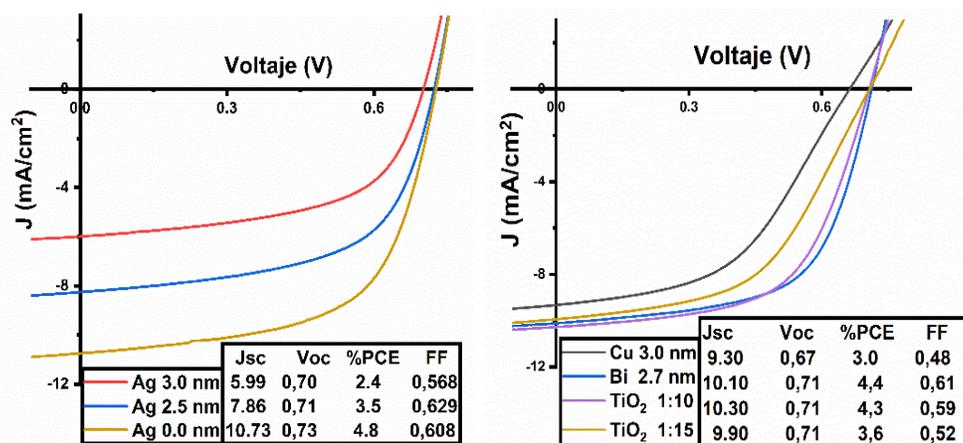


Figura 43. Efecto en la celda solar de utilizar películas de plata (izquierda), y películas de cobre y bismuto (derecha).

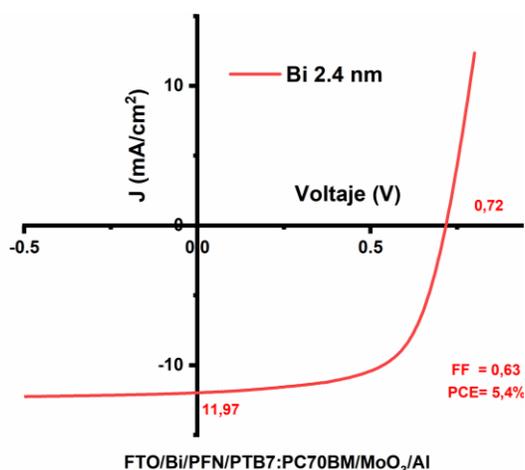


Figura 44. Mejor celda obtenida al utilizar una película de metal sobre el FTO.

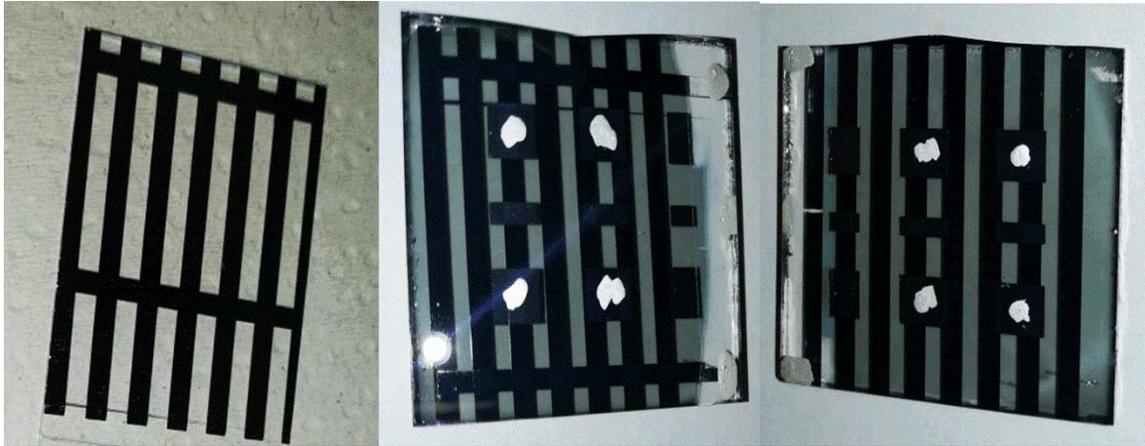


Figura 45. Depósitos sobre vidrio claro de cobre, plata y bismuto en rejillas (izq.), rejilla (centro), y media rejilla (der.).

VI.4 Diseño y construcción del prototipo de panel solar

Las celdas solares se midieron en el simulador solar, obteniendo los parámetros mostrados en la Tabla X, también se muestra en la Figura 46b las curvas JV. Es evidente la disminución en la eficiencia al comparar contra las celdas de 0.25 cm^2 (Figura 46a), esto se debe al escalamiento en área, que como han reportado varios estudios depende en gran medida del incremento en la resistencia en serie debida al óxido conductor (FTO) (Agrawal y col., 2016; Park y col., 2016). En este caso el incremento de la resistencia en serie es al triple, entonces las pérdidas se verán altamente incrementadas. Este incremento se debe a que en una celda de área grande hay un mayor flujo de corriente y a que la disipación de potencia es igual al producto del valor de la resistencia por el cuadrado de la corriente ($P=RI^2$).

Al observar la Figura 46b es evidente que, además del incremento en la resistencia en serie también hay una disminución importante en la resistencia en paralelo (disminuye casi 15 veces); esto es evidente por la disminución tan importante en el voltaje de circuito abierto. Esta resistencia en paralelo está relacionada con la heterounión en volumen, de manera que hay fugas de corriente en esta unión. Al

incrementar el área de la celda no se llega a la condición teórica de dos redes tridimensionales interconectadas y en unión íntima una con otra (menos de 20 nm de separación entre el material tipo p con el tipo n); lo cual incrementa la pérdida de pares electrón-hueco, e incrementa el flujo de portadores en la dirección equivocada, donde se pierden al combinarse con un hueco o con un electrón, según el portador de carga de que se trate.

Tabla X. Parámetros promedio de las celdas de 0.25 y 9 cm².

PARÁMETRO	UNIDADES	CELDA 0.25 cm ²	CELDA 9.0 cm ²
PCE	%	4.9 ± 0.50	0.07 ± 0.02
FF	%	0.58 ± 0.04	0.21 ± 0.05
Voc	V	0.71 ± 0.02	0.40 ± 0.15
Jsc	mA/cm ²	11.8 ± 0.10	0.80 ± 0.30
Rs	Ω	11.3 ± 1.20	32.6 ± 0.20
Rp	Ω	2700 ± 42.00	345 ± 1.60
Vmax	V	0.53 ± 0.10	0.18 ± 0.05
Jmax	mA/cm ²	9.00 ± 0.25	0.40 ± 0.06

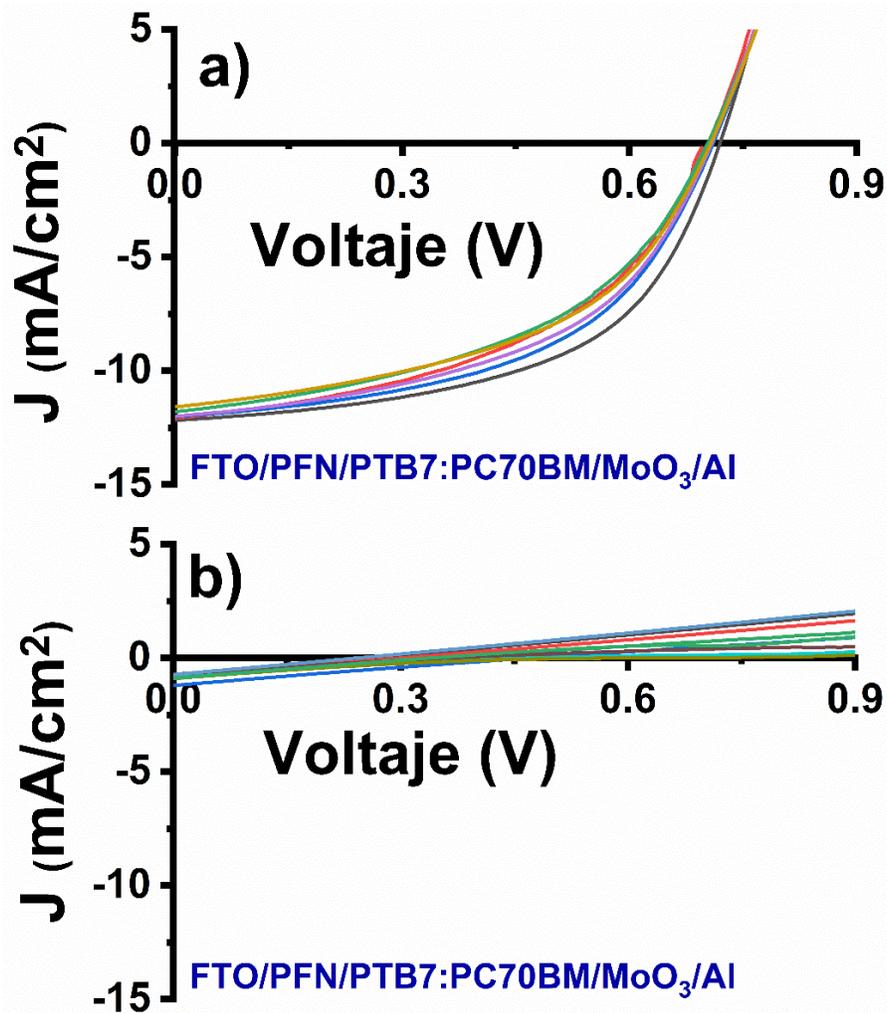


Figura 46. a) diagrama JV para las celdas de 0.25 cm² y b) diagrama JV para las celdas de área grande (9 cm²).

Como era de esperar, de acuerdo con el diagrama de fabricación del panel y la baja eficiencia de las celdas solares de área grande, el funcionamiento del panel fue pobre. Con esta eficiencia, que como se dijo anteriormente es numéricamente igual a la potencia máxima, se obtiene una potencia máxima del panel de 10 mW. De manera que, de acuerdo con los parámetros promedio, este panel tiene un potencial óptimo de operación de 0.7 V (4 veces el potencial promedio de máxima potencia) con una corriente máxima de 14.4 mA (4 veces la densidad de corriente promedio

de máxima potencia, multiplicada por el área de una celda, 9 cm²). Con valores diferentes a 0.7 V, y máximo de 0.825 V, se obtendrá una potencia menor a los 10 mW.



Figura 47. Imágenes de la medición del panel solar.

VII.CONCLUSIONES

Considerando lo anteriormente discutido se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Se obtuvieron los puntos cuánticos de CdSe y PbS y nanopartículas de TiO₂; los puntos cuánticos de CdSe fueron de 2.5, 3.0 y 5.5 nm y los puntos cuánticos de PbS fueron de 3.9, 3.0, 2.1 y 2.0 nm. Fueron caracterizados adecuadamente mediante espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis, microscopia TEM y HRTEM y difracción de rayos X.

Se construyeron diseños sobre la película de FTO. De manera que se facilitaron las interconexiones en serie y en paralelo, así como la encapsulación del prototipo del panel solar.

Se mejoraron las condiciones para depositar las diferentes películas de las celdas solares de referencia. Con estas condiciones se logró incrementar el %PCE desde 2.8 hasta 5.0%.

Se trabajaron y se analizaron dos métodos para obtener las resistencias en serie. Finalmente se decidió utilizar el método de impedancia en oscuridad. Además, el método sirve para obtener el valor de las resistencias en paralelo. Con este método se disminuyó la resistencia en serie desde $19.2 \pm 0.84 \Omega$ en la celda normal hasta $17.4 \pm 0.7 \Omega$ utilizando 0.4% de PbS QD en la capa activa; y hasta $11.3 \pm 1.2 \Omega$ utilizando una película con 3 mg de Bismuto depositada sobre FTO mediante PVD.

Se construyó un panel solar con 16 celdas de 9 cm². Obteniéndose un potencial de circuito abierto de 0.83 V al iluminarlo con una lámpara de LEDS de 30W.

VII.1 Trabajo a futuro derivado de este proyecto

Derivado del trabajo realizado en este proyecto se tienen muchos pendientes; los más relevantes son:

Trabajar con otro polímero semiconductor, cuyo nivel energético LUMO sea más elevado y de esta manera aprovechar los puntos cuánticos de CdSe.

Seguir trabajando para incrementar la eficiencia de la celda orgánica e híbrida, desde 5% y 5.4% hasta un valor próximo al 7%.

Seguir disminuyendo la resistencia en serie, para obtener valores cercanos a 4Ω .

Trabajar para incrementar la resistencia en paralelo, para lograr valores del orden de 10^3 .

VIII.REFERENCIAS

- Abou-Ras, D., Kirchartz, T., y Rau, U. (2016). *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* (2d ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. <https://doi.org/10.1002/9783527636280>
- Agrawal, N., Zubair Ansari, M., Majumdar, A., Gahlot, R., y Khare, N. (2016). Efficient up-scaling of organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 960–965. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.040>
- Askeland, D. R., Fulay, P. P., y Wright, W. J. (2012). *Ciencia e ingenieria de materiales* (S. R. Cervantes-González & O. A. Ramírez-Rosas (eds.); 6th ed.). Cengage Learning Editores, S. A. <https://doi.org/10.1515/znb-1963-0911>
- Ben Brahim, N., Poggi, M., Haj Mohamed, N. B., Ben Chaâbane, R., Haouari, M., Negrerie, M., y Ben Ouada, H. (2016). Synthesis, characterization and spectral temperature-dependence of thioglycerol-CdSe nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 177, 402–408. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.05.026>
- Blackburn, J. L., Chappell, H., Luther, J. M., Nozik, A. J., y Johnson, J. C. (2011). Correlation between photooxidation and the appearance of raman scattering bands in lead chalcogenide quantum dots. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(6), 599–603. <https://doi.org/10.1021/jz2000326>
- Bordo, V. G., y Rubahn, H.-G. (2005). *Optics and spectroscopy at surfaces and interfaces*. WILEY-VCH Verlag GmbH y Co. Berlin, Federal Republic of Germany. ISBN: 3-527-40560-7.
- Bracher, C., Yi, H., Scarratt, N. W., Masters, R., Pearson, A. J., Rodenburg, C., Iraqi, A., y Lidzey, D. G. (2015). The effect of residual palladium catalyst on the performance and stability of PCDTBT:PC70BM organic solar cells. *Organic*

Electronics, 27, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.10.001>

Chen, J., Zhang, L., Jiang, X., Gao, K., Liu, F., Gong, X., Chen, J., y Cao, Y. (2017). Using o-Chlorobenzaldehyde as a Fast Removable Solvent Additive during Spin-Coating PTB7-Based Active Layers: High Efficiency Thick-Film Polymer Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 7(3), 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601344>

Chen, X. (2009). Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Cuihua Xuebao / Chinese Journal of Catalysis*, 30(8), 839–851. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(08\)60126-6](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(08)60126-6)

Cheraghizade, M., Yousefi, R., Jamali-Sheini, F., y Sa'aedi, A. (2013). Comparative study of Raman properties of various lead sulfide morphologies. *Majlesi Journal of Telecommunication Devices*, 2(November 2014), 163–166. e-ISSN: 2322-1550. <http://journals.iaumajlesi.ac.ir/td/index/index.php/td/article/view/90>

Choi, S., Potscavage, W. J., y Kippelen, B. (2009). Area-scaling of organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 106(5). <https://doi.org/10.1063/1.3211850>

Choi, S., Zhou, Y., Haske, W., Shim, J. W., Fuentes-Hernandez, C., y Kippelen, B. (2015). ITO-free large-area flexible organic solar cells with an embedded metal grid. *Organic Electronics*, 17(January), 349–354. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.12.029>

Choy, W. C. H. (2013). *Organic Solar Cells Materials and Device Physics* (W. C. H. Choy (ed.)). Springer-Verlag London. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4823-4>

Cruz-Gómez, J., Rasu-chettiar, A. D., De Moure-Flores, F., Mayén-Hernández, S. A., y Sosa-Domínguez, A. (2021). Improvement the optical properties of the P3HT: PC70BM film using CdSe QD. *18th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)*, 6.

<https://doi.org/10.1109/CCE53527.2021.9633024>

Cullity, B. D., y Stock, S. R. (2014). Elements of X-Ray Diffraction. In *FEBS Letters* (3rd ed.). Pearson Education Limited. Harlow, Essex, UK.

[https://doi.org/10.1016/0014-5793\(79\)80596-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(79)80596-7)

Ebenhoch, B., Thomson, S. A. J., Genevičius, K., Juška, G., y Samuel, I. D. W. (2015). Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance. *Organic Electronics*, 22, 62–68.

<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.03.013>

Fan, P., Zheng, Y., Zheng, D., y Yu, J. (2017). Improved efficiency of bulk heterojunction polymer solar cells by doping with iridium complex. *Materials Letters*, 186(July 2016), 161–164.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.118>

Gao, Y., Zandi, O., y Hamann, T. W. (2016). Atomic layer stack deposition-annealing synthesis of CuWO₄. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(8), 2826–2830.

<https://doi.org/10.1039/c5ta06899a>

Garcia-Gutierrez, D. F., Hernandez-Casillas, L. P., Cappellari, M. V., Fungo, F., Martínez-Guerra, E., y García-Gutiérrez, D. I. (2018). Influence of the Capping Ligand on the Band Gap and Electronic Levels of PbS Nanoparticles through Surface Atomistic Arrangement Determination. *ACS Omega*, 3(1), 393–405.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01451>

Ge, J. P., Wang, J., Zhang, H. X., Wang, X., Peng, Q., y Li, Y. D. (2005). Orthogonal PbS nanowire arrays and networks and their Raman scattering behavior.

Chemistry - A European Journal, 11(6), 1889–1894.

<https://doi.org/10.1002/chem.200400633>

Guillén, C., y Herrero, J. (2011). TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. *Thin Solid Films*, 520(1), 1–17.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.091>

- Gurevich, Y., y Meléndez-Lira, M. (2010). *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares Ciencia y Tecnología* (Obras de Ciencia y Tecnología). Fondo de Cultura Económica. <https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=v5tGq1qZB7gC&oi=fnd&pg=PT6&dq=eficiencia+de+celdas+solares&ots=LV6Rvlssz2&sig=THaSq9ggwifGK6dyoBGSpzRE7EQ#v=onepage&q=eficiencia de celdas solares&f=false>
- Hines, M. A., y Scholes, G. D. (2003). Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution. *Advanced Materials*, 15(21), 1844–1849. <https://doi.org/10.1002/adma.200305395>
- Instruments, G. (2015). *Potentiostat / Galvanostat / ZRA Operator's Manual* (Revisión 6).
- Jasieniak, J., Califano, M., y Watkins, S. E. (2011). Size-dependent valence and conduction band-edge energies of semiconductor nanocrystals. *ACS Nano*, 5(7), 5888–5902. <https://doi.org/10.1021/nn201681s>
- Jenkins, R. (1986). JCPDS—International Centre for Diffraction Data Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction. *Powder Diffraction*, 1(2), 51–63. <https://doi.org/10.1017/S0885715600011581>
- Kaushika, N. D., Mishra, A., y Rai, A. K. (2018). *Solar Photovoltaics Technology, System Design, Reliability and Viability*. Capital Publishing Company. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72404-1>
- Kibasomba, P. M., Dhlamini, S., Maaza, M., Liu, C. P., Rashad, M. M., Rayan, D. A., y Mwakikunga, B. W. (2018). Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. *Results in Physics*, 9, 628–635. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.008>

- Kim, W., Kim, J. K., Kim, E., Ahn, T. K., Wang, D. H., y Park, J. H. (2015). Conflicted effects of a solvent additive on PTB7:PC71BM bulk heterojunction solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(11), 5954–5961. <https://doi.org/10.1021/jp510996w>
- Kingsley, J. (2020). *Spin Coater User Manual Version 3.0.H*. Ossila Limited. https://cdn.shopify.com/s/files/1/0823/0287/files/manual-spin-coater.pdf?9714816566992594254&_gl=1*n1osjn*_ga*MTQwOTE0MDc1OC4xNjU4NTIxMDg2*_ga_VHXXFY2J08*MTY1ODUyMTA4Ni4xLjEuMTY1ODUyMTI1NS4w
- Kniepert, J., Lange, I., Heidbrink, J., Kurpiers, J., Brenner, T. J. K., Koster, L. J. A., y Neher, D. (2015). Effect of solvent additive on generation, recombination, and extraction in PTB7:PCBM solar cells: A conclusive experimental and numerical simulation study. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(15), 8310–8320. <https://doi.org/10.1021/jp512721e>
- Larkin, P. J. (2011). *IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier Inc. Amsterdam, The Netherlands. ISBN: 978-0-12-386984-5.
- Li, Y., Xu, Z., Zhao, S., Huang, D., Zhao, L., Zhang, C., Zhao, J., Wang, P., y Zhu, Y. (2016). Enhanced carrier dynamics of PTB7:PC71BM based bulk heterojunction organic solar cells by the incorporation of formic acid. *Organic Electronics*, 28, 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.11.004>
- Lin, Y., Wang, J., Zhang, Z. G., Bai, H., Li, Y., Zhu, D., y Zhan, X. (2015). An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Advanced Materials*, 27(7), 1170–1174. <https://doi.org/10.1002/adma.201404317>
- Liu, T., Huo, L., Sun, X., Fan, B., Cai, Y., Kim, T., Kim, J. Y., Choi, H., y Sun, Y. (2016). Ternary Organic Solar Cells Based on Two Highly Efficient Polymer

- Donors with Enhanced Power Conversion Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 6(6), 1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502109>
- Loka, C., y Lee, K. S. (2017). Preparation of TiO₂/Ag/TiO₂(TAT) multilayer films with optical and electrical properties enhanced by using Cr-added Ag film. *Applied Surface Science*, 415, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.082>
- Lu, S., Lin, J., Liu, K., Yue, S., Ren, K., Tan, F., Wang, Z., Jin, P., Qu, S., y Wang, Z. (2017). Large area flexible polymer solar cells with high efficiency enabled by imprinted Ag grid and modified buffer layer. *Acta Materialia*, 130, 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.050>
- Lvovich, V. F. (2012). *Impedance spectroscopy Applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley y Sons, Inc. Burlington, MA 01803, USA. <https://doi.org/10.1002/9781118164075>
- Martin, P. M. (2010). Handbook of deposition technologies. In *Elsevier* (2nd ed.). Elsevier Inc. Burlington, MA 01803, USA. ISBN–13: 978-0-8155-2031-3.
- Mattox, D. M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (2nd ed.). Elsevier Inc. Burlington, MA 01803, USA. ISBN: 978-0-81-552037-5. http://www.elsevier.com/wps/find/bookdescription.cws_home/717814/description#description
- Mayén-Hernández, S. A., Paraguay-Delgado, F., De Moure-Flores, F., Casarrubias-Segura, G., Coronel-Hernández, J. J., y Santos-Cruz, J. (2015). Synthesis of TiO₂ thin films with highly efficient surfaces using a sol-gel technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 37, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.075>
- Mohamed, M. B., Tonti, D., Al-Salman, A., Chemseddine, A., y Chergui, M. (2005). Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 109, 10533–10537. <https://doi.org/10.1021/jp051123e>

Murer, N. (2021). *Impedance IV: From the experimental side*. BioLogic Sciences Instruments. Seyssinet-Pariset 38170 FRANCE. <https://www.biologic.net/documents/impedance-from-the-experimental-side-impedance/>

Murer, N., y Diard, J.-P. (2021). *Introduction to EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) with EC-Lab® – Tutorial – Impedance*. BioLogic Sciences Instruments. Seyssinet-Pariset 38170 FRANCE. <https://www.biologic.net/documents/introduction-to-eis-electrochemical-impedance-spectroscopy-with-ec-lab-impedance/>

Newport Corporation. (2017). *Oriel LCS-100 Small Area Sol1A User's Manual* (N. Corporation (ed.); 1st ed., Issue August). Newport Corporation.

Nolasco, J. C., Ramos-Ortiz, G., Maldonado, J. L., Barbosa-Garcia, O., Ecker, B., y Von Hauff, E. (2014). Polymer/cathode interface barrier limiting the open circuit voltage in polymer:fullerene organic bulk heterojunction solar cells: A quantitative analysis. *Applied Physics Letters*, 104(4). <https://doi.org/10.1063/1.4863755>

Oriel-Instruments. (2013). LCS-100 Series Small Area Solar Simulators NE LCS-100 Series Small Area Solar Simulators. In *LCS-100 Series Small Area Solar Simulators NE LCS-100 Series Small Area Solar Simulators*. Newport Corporation. <https://assets.newport.com/webDocuments-EN/images/32057.pdf>

Ortiz-Conde, A., García Sánchez, F. J., y Muci, J. (2006). New method to extract the model parameters of solar cells from the explicit analytic solutions of their illuminated I-V characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(3), 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.023>

Owen, T. (2000). Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna Conceptos básicos. In *Agilent Technologies*. Agilent Technologies. ISBN:

9780874216561.

- Pan, Y., Li, Y. R., Zhao, Y., y Akins, D. L. (2015). Synthesis and Characterization of Quantum Dots: A Case Study Using PbS. *Journal of Chemical Education*, 92(11), 1860–1865. <https://doi.org/10.1021/ed5009415>
- Paranthaman, M. P., Wong-Ng, W., y Bhattacharya, R. N. (2016). Semiconductor materials for solar photovoltaic cells. In *Springer Series in Materials Science* (Vol. 218). Springer International Publishing Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-20331-7>
- Park, S. H., Lee, S. J., Lee, J. H., Kal, J., Hahn, J., y Kim, H. K. (2016). Large area roll-to-roll sputtering of transparent ITO/Ag/ITO cathodes for flexible inverted organic solar cell modules. *Organic Electronics*, 30, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.12.009>
- Pearson, A. J., Hopkinson, P. E., Couderc, E., Domanski, K., Abdi-Jalebi, M., y Greenham, N. C. (2016). Critical light instability in CB/DIO processed PBDTTT-EFT:PC71BM organic photovoltaic devices. *Organic Electronics*, 30, 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.12.024>
- Razeghi, M. (2009). *Fundamentals of Solid State Engineering* (3rd ed.). Springer Science+Business Media, LLC 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-92168-6>
- Rockett, A. (2008). *The Materials Science of Semiconductors*. Springer Science+Business Media, LLC. New York, NY 10013, US. ISBN: 978-0-387-25653-5.
- Thermo-Fisher-Scientific, (2009), GENESYS 10S UV-Vis User Guide (revision A), Thermo Fisher Scientific Inc. Madison WI 53711-4495 USA. http://users.stlcc.edu/Departments/fvbio/Spectrophotometer_Genesys_UV_Vis_Manual.pdf.

- Shkir, M., AlFaify, S., Ganesh, V., y Yahia, I. S. (2017). Facile one pot synthesis of PbS nanosheets and their characterization. *Solid State Sciences*, 70, 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.06.006>
- Smets, A. H., Jager, K., Isabella, O., Swaaij, R. A., y Zeman, M. (2016). *Solar energy The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*. UIT Cambridge Ltd. Cambridge, England. ISBN: 978 1 906860 75 2. <https://doi.org/10.1038/249726a0>
- Sun, H., Weickert, J., Hesse, H. C., y Schmidt-Mende, L. (2011). UV light protection through TiO₂ blocking layers for inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(12), 3450–3454. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.004>
- Supasai, T., Amornkitbamrung, V., Thanachayanont, C., Tang, I. M., Sutthibutpong, T., y Rujisamphan, N. (2017). Visualizing nanoscale phase morphology for understanding photovoltaic performance of PTB7: PC71BM solar cell. *Applied Surface Science*, 422, 509–517. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.205>
- Suresh, S., Deepak, T. G., Ni, C., Sreekala, C. N. O., Satyanarayana, M., Nair, A. S., y Pillai, V. P. P. M. (2016). The role of crystallinity of the Nb₂O₅ blocking layer on the performance of dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*, 40(7), 6228–6237. <https://doi.org/10.1039/c6nj01133k>
- Sze, S. M., y Lee, M. K. (2012). *Semiconductor Devices Physics and Technology*. In *Syria Studies* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc. New York, NY. ISBN: 978-0470-53794-7.
- Tilley, R. J. D. (2013). *Understanding Solids The Science of Materials* (2nd ed.). John Wiley & Sons Ltd. hichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom. ISBN: 9781118423288.
- Tress, W. (2014). *Organic Solar Cells Theory, Experiment, and Device Simulation*.

In *Springer Series in Materials Science* (Vol. 208). Springer International Publishing Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10097-5>

Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., y Birnie, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 252(8), 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>

Von Hauff, E. (2019). Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(18), 11329–11346. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00892>

Wang, H., Huang, J., Xing, S., y Yu, J. (2016). Improved mobility and lifetime of carrier for highly efficient ternary polymer solar cells based on TIPS-pentacene in PTB7: PC71BM. *Organic Electronics*, 28, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.10.009>

Wenham, S. R., Green, M. A., Watt, M. E., y Corkish, R. (2007). Applied Photovoltaics. In A. C. for A. S. P. and P. All (Ed.), *Biometrics* (2nd ed., Vol. 43, Issue 1). James & James (Science Publishers) Ltd and publishes in association with the International Institute for Environment and Development. <https://doi.org/10.2307/2531984>

West, A. R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. In A. R. WEST (Ed.), *Pure and Applied Chemistry* (2nd ed., Vol. 83, Issue 2). John Wiley & Sons, Ltd Registered. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-14>

Wise, F. W. (2000). Lead salt quantum dots: The limit of strong quantum confinement. *Accounts of Chemical Research*, 33(11), 773–780. <https://doi.org/10.1021/ar970220q>

Xia, X., Wu, W., Wang, Z., Bao, Y., Huang, Z., y Gao, Y. (2016). A hydrogen sensor based on orientation aligned TiO₂ thin films with low concentration detecting

limit and short response time. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 234, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.110>

Yu, W. W., Qu, L., Guo, W., y Peng, X. (2003). Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 15(14), 2854–2860. <https://doi.org/10.1021/cm034081k>

Zhang, W., Shen, H., Guralnick, B. W., Kirby, B. J., Nguyen, N. A., Remy, R., Majkrzak, C. F., y Mackay, M. E. (2016). Correlation between morphology and device performance of pBTTT:PC71BM solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155, 387–396. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.06.042>

Zhao, X., Xiang, J., Liu, D., Zhou, D., Wang, G., Zhou, G., Alameh, K., Ding, B., y Song, Q. (2016). Impact of alkyl chain length of 1,n-diiodoalkanes on PC71BM distribution in both bulk and air surface of PTB7:PC71BM film. *Organic Electronics*, 37, 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.07.013>

Zhou, R., Niu, H., Ji, F., Wan, L., Mao, X., Guo, H., Xu, J., y Cao, G. (2016). Band-structure tailoring and surface passivation for highly efficient near-infrared responsive PbS quantum dot photovoltaics. *Journal of Power Sources*, 333, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.160>

Las ligas de las búsquedas realizadas fueron:

<https://www.sciencedirect.com/search?qs=Large%20area%20solar%20cells&lastSelectedFacet=articleTypes&years=2021%2C2020%2C2019%2C2018%2C2017%2C2016%2C2015%2C2014%2C2013%2C2012%2C2011%2C2010%2C2009%2C2008%2C2007%2C2006%2C2005&articleTypes=REV%2CFLA>

<https://link.springer.com/search?facet-content-type=%22Article%22&query=Large+area+solar+cells&sortOrder=oldestFirst&date->

[facet-mode=between&facet-start-year=2005&previous-start-year=1832&facet-end-year=2021&previous-end-year=2022](#)

https://ieeexplore.ieee.org/search/searchresult.jsp?queryText=Large%20area%20solar%20cells&highlight=true&returnType=SEARCH&matchPubs=true&ranges=2005_2021_Year&returnFacets=ALL&refinements=ContentType:Conferences

https://scholar.google.com.mx/scholar?q=Large+area+solar+cells&hl=es&as_sdt=0.5&as_ylo=2005&as_yhi=2021&as_rr=1

IX.ANEXOS

IX.1 Anexo 1. Técnicas de caracterización utilizadas

Se utilizaron siete técnicas de caracterización; que por facilidad en la redacción de esta tesis se presentan en este anexo.

IX.1.1 Curvas IV

Las curvas JV mostradas en los resultados se generan utilizando los datos corriente-voltaje obtenidos mediante un simulador solar y conociendo el área de la celda. Un simulador solar es un instrumento que genera un espectro de emisión de radiación semejante al proporcionado por el sol; los espectros de uso común son el AM1.5G y el AM0. Los instrumentos constan de algunos elementos indispensables, tales elementos son: una lámpara (de xenón en nuestro equipo), filtro (el equipo utilizado trabaja con filtro AM0 y también con AM1.5G) y sistema óptico (lentes y espejos).

Los equipos son clasificados como AAA, BBB, CCC o cualquier combinación de estas letras, siendo A el mejor y C el peor. Para realizar la clasificación se realizan tres pruebas, y por cada prueba se asigna una calificación. Los aspectos revisados son:

1. Concordancia de espectro
2. Irradiación no uniforme
3. Inestabilidad temporal

Tres organizaciones utilizan esta clasificación: IEC (Europa), ASTM (USA) y JIS (Japón), con pequeñas variaciones en sus criterios. El equipo con que se realizaron las mediciones se ilustra en la Figura 48, clasificado como ABB, y cuyas especificaciones se muestran en la Tabla XI.



Figura 48. Imagen de simulador solar Oriel LCS-100. (Newport Corporation, 2017).

Tabla XI. Especificaciones de simulador solar utilizado (Oriel-Instruments, 2013).

Tamaño de haz	1.5 × 1.5 in (38 × 38 mm)
Clasificación de ajuste espectral	A (IEC 60904-9 2007)
	A (JIS C8912)
	A (ASTM E927-05)
Clasificación de no uniformidad de haz	B (IEC 60904-9 2007)
	B (JIS C8912)
	B (ASTM E927-05)
Clasificación de inestabilidad temporal	B (IEC 60904-9 2007)
	B (JIS C8912)
	B (ASTM E927-05)
Ángulo de colimado	< 6°, Ángulo mitad
Distancia de trabajo	8 in (203 mm)
Potencia de lámpara	100 W, de Xenón
Tiempo de vida de la lámpara*	1000 h
Potencia de alimentación	100-240 V, 50/60 Hz, 130 W

* Mientras se mantiene clasificación ABB, 1 sol.

El arreglo para la obtención de los datos se muestra en la Figura 49, y el procedimiento es de la siguiente manera:

- a. Se coloca la muestra en la base metálica ajustada a la altura adecuada para obtener la potencia correspondiente a AM1.5G. La muestra se coloca con el lado del vidrio recibiendo la radiación.
- b. Se colocan las terminales procedentes de la fuente; la positiva (rojo) sobre el contacto, y la negativa (negra) sobre la película de FTO.
- c. Se hace el barrido de voltaje seleccionado, en nuestro caso desde -0.5 V hasta 1.0 V, también se ajusta el incremento del potencial para realizar el barrido (en nuestro caso 0.001 V).
- d. Se guardan los datos obtenidos utilizando un formato adecuado; en nuestro caso csv.

Además, se corrieron algunas muestras en obscuridad con el fin de obtener las resistencias en serie.



Figura 49. Imagen de las conexiones para medir las celdas solares utilizando el simulador solar y la fuente marca Keithley modelo 2450.

IX.1.2 Difracción de rayos X

Esta técnica requiere la generación de rayos X; esto se realiza haciendo incidir un haz de electrones altamente acelerados mediante un potencial ≥ 30 kV, sobre un blanco metálico. Los blancos normalmente utilizados son de cobre y cobalto, aunque también se utilizan hierro, cromo, níquel, molibdeno e incluso plata. La radiación obtenida se filtra para obtener el haz de rayos X de mayor intensidad y pureza posible. Después del filtrado, se utiliza un sistema óptico para guiar y colimar el haz de rayos X sobre la muestra (Cullity y Stock, 2014).

La muestra debe prepararse adecuadamente, para obtener un acomodo del polvo compacto y al azar. Sobre esta muestra se hace incidir el haz de rayos X, realizando un barrido en el que gradualmente se modifica el ángulo de incidencia, a la vez que se va recabando la información de la señal reflejada sobre el sensor, colocado al mismo ángulo de incidencia; dicho sensor se encuentra en el lado opuesto respecto de aquel por el cual ingresa el haz de rayos X (Jenkins, 1986).

Esta técnica es de gran utilidad en la caracterización de los materiales; principalmente en polvo, aunque también es utilizado en películas delgadas. Su enorme utilidad se debe a la existencia de bases de datos para casi todos los materiales en polvo; constituyendo una base de huellas digitales de estos materiales, de manera que se puede comparar el difractograma obtenido para identificar un material y para revisar si es puro o se tiene una mezcla de fases o de materiales. Para muestras en polvo, bien preparadas, deben coincidir las posiciones de las reflexiones y la relación de sus intensidades; en el caso de las películas, únicamente hay coincidencia en la posición de las reflexiones y puede darse el caso de que alguna señal incluso no aparezca (Abou-Ras y col., 2016).

IX.1.3 Espectroscopia de impedancia

Cuando se trabaja con corriente alterna la oposición al flujo de corriente eléctrica se conoce como impedancia; esta impedancia (Z) tiene diversos efectos sobre la onda sinusoidal de un potencial $V = V_0 \text{sen}(\omega t)$ (donde ω es la frecuencia, V_0 es la amplitud y t es el tiempo) aplicado a un circuito. Si el circuito únicamente contiene resistencias, no hay desplazamiento entre la onda del potencial y la de corriente, estarán relacionadas mediante el valor de la resistencia, en este caso $Z_R = R$. Para el caso de un capacitor, la onda de corriente se desplaza hacia adelante $\pi/2$ rad respecto a la onda del potencial aplicado, el valor de la impedancia será $Z_C = -i/(\omega C)$ (ω es la frecuencia de la onda en Hz y C es el valor de la capacitancia en F). Finalmente, para el caso de una inductancia (bobina) la señal de corriente se atrasa $\pi/2$ rad respecto a la onda del potencial aplicado y la impedancia es $Z_L = i \omega L$ (ω es la frecuencia en Hz y L la inductancia en H). Para un circuito combinado resistencia-inductancia-capacitancia (RLC); la corriente tendrá un corrimiento respecto a la onda sinusoidal del potencial aplicado, que dependerá de los valores de ω , R , L y C , de manera que $\tan \varphi = (\omega L - 1/\omega C)/R$ (Von Hauff, 2019).

El modelo de la celda solar sin generación, en oscuro, se puede aproximar a un circuito RC, con una resistencia en serie seguida de un capacitor con una resistencia en paralelo. Este modelo es conocido como Randles. Existe otro modelo bastante similar conocido como de elemento de fase constante; en este la capacitancia se cambia por una cuasi capacitancia, la cual contiene un coeficiente "n". Para el caso de las celdas solares este coeficiente toma valores muy cercanos a uno, entre más cercanos a uno más cerca se estará de un circuito Randles. Esta cuasi capacitancia absorbe algunas desviaciones dentro de la unión pn de la celda solar; tales como trampas, impurezas e incluso defectos superficiales de la capa activa. El valor de impedancia está dado por $Z_{C^*} = 1/(C^*(i\omega)^n)$ (Lvovich, 2012).

Matemáticamente ambos modelos son semejantes, aunque más complejo el de fase constante. En ambos se cumple que cuando la frecuencia tiende a cero, la

parte real de la impedancia es la suma de las resistencias en serie y en paralelo y la parte imaginaria tiende a cero. Esta condición es de gran utilidad, ya que nos permite determinar los valores de las resistencias en serie y en paralelo de una celda solar cuyo desempeño se ajusta al modelo Randles, o al modelo de fase constante (PCE). Este ajuste se realiza mediante el software de la marca del equipo utilizado, en nuestro caso se usó un potencióstato GAMRY modelo 1000 (Instruments, 2015). En la Figura 50b se muestra el modelo Randles y en la Figura 50a se muestra su diagrama de Nyquist; aquí se observa la relación entre las resistencias del modelo y su obtención de los datos experimentales. Además, se puede obtener el valor de la frecuencia característica del circuito RC, y el valor de la capacitancia (Murer y Diard, 2021).

En la Figura 51 se muestran las conexiones realizadas para la medición de las celdas considerando la arquitectura invertida; en la arquitectura normal las conexiones serían, al contrario. En la figura se muestra la medición bajo iluminación para la determinación de las resistencias se realiza en obscuro y dentro de jaula Faraday. Se deben considerar tres situaciones para una medición confiable; la primera es mantener la temperatura constante, ya que los cambios en temperatura provocan cambios en las resistencias; la segunda es que el cable para realizar las mediciones tenga una longitud tan corta como sea posible (menos de 1.5 metros se considera aceptable), de esta manera se elimina el efecto de impedancia de este para las mediciones a frecuencias altas; finalmente, la última condición es realizar las mediciones colocando la muestra en una jaula de Faraday, esta condición evita los errores a frecuencias normales de operación de los equipos cercanos (50/60 Hz), provocados por los campos eléctricos debidos a los instrumentos utilizados (Murer, 2021).

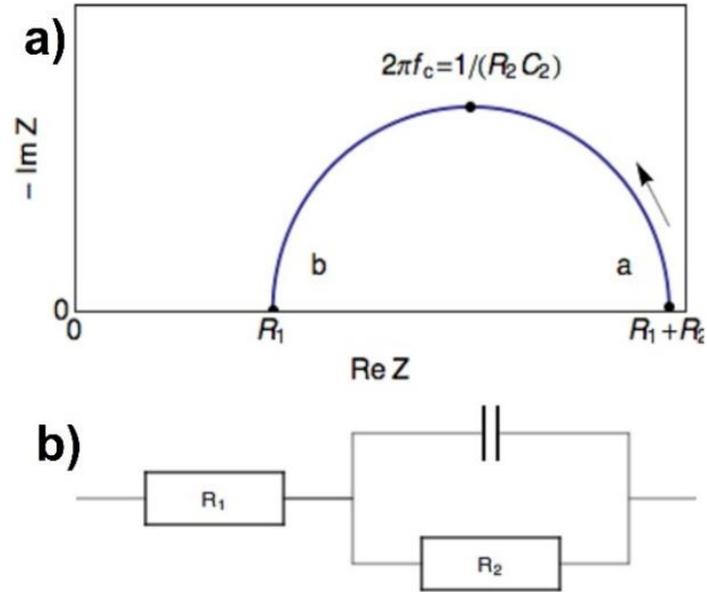


Figura 50. a) Diagrama de Nyquist correspondiente al modelo Randles, y b) modelo Randles (Murer y Diard, 2021).



Figura 51. Conexiones para la medición de impedancia de una celda solar con equipo GAMRY 1000.

IX.1.4 Espectroscopia Raman

Esta técnica sirve para identificar materiales que tengan cambio en polarizabilidad al incidir un láser; cada uno de estos materiales generan una señal específica, por medio de la cual se les puede identificar. Un láser es un haz de fotones con una longitud de onda precisa; normalmente dentro del visible, aunque también los hay en el infrarrojo y en el ultravioleta. Este láser incide sobre la muestra y uno de cada 10^6 fotones es dispersado (sufre un choque no elástico y cambia su frecuencia), los demás salen con la misma frecuencia de incidencia. A los fotones que no cambian su frecuencia se les llama Rayleigh y no son de interés para esta técnica; los que importan son los dispersados, llamados Stokes (cuando salen con frecuencia menor) y Anti-Stokes (salen con mayor frecuencia). De estos últimos, los Stokes tienen mayor intensidad y son con los que se trabaja en el espectro Raman; donde en el eje de las abscisas colocamos el corrimiento (en número de onda, cm^{-1}) respecto al láser utilizado y en el eje de las ordenadas la intensidad de las señales. Hay algunos detalles importantes a considerar; primero, con cualquier láser las señales aparecerán al mismo corrimiento, variará la intensidad y el ruido (fluorescencia) pero, cada muestra tendrá alguna longitud de onda de láser donde se visualice mejor. Segundo, las señales Stokes y Anti-Stokes aparecen al mismo corrimiento y la misma relación de intensidades, de manera que al menos en teoría ambas son igualmente útiles para identificar un material o mezcla de materiales o fases. Por último, aquellos materiales que no sean polarizables, mediante el láser utilizado, no tendrán señal visible en Raman. También se da la situación donde las muestras presentan una alta fluorescencia, que no permite visualizar las señales Raman obtenidas. Las señales obtenidas en un espectro Raman se relacionan con vibraciones de los enlaces entre los átomos, pudiendo ser de flexión (Bending) y de extensión (Stretching); en ambos casos pueden ser simétricas o antisimétricas. No todas las vibraciones son visibles en Raman, solo aquellas que causen un cambio en la polarizabilidad de la molécula. Por esto los espectros de infrarrojo (IR) son un complemento a Raman, ya que algunas vibraciones que no son visibles en Raman, si aparecen en IR y viceversa. Además de las vibraciones, también aparecen

señales relativas a la red cristalina; esto es, el láser incidente interactúa con los fonones de la red cristalina y es dispersado generando señales con un corrimiento en frecuencia característico para cada material (Larkin, 2011).

IX.1.5 Espectroscopia UV-Vis

Esta técnica se utiliza para obtener las propiedades ópticas de los materiales o películas de interés. Se requiere de una fuente de radiación electromagnética que incluya la zona del ultravioleta y el visible; esta radiación se incide sobre la muestra. Dicha radiación tiene una energía obtenible con la relación:

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

donde

- E es la energía en J
- h es la constante de Planck con valor de 6.62×10^{-34} Js
- c es la velocidad de la luz con valor de 3×10^8 m/s
- λ es la longitud de onda de la radiación electromagnética en m

La materia a nivel molecular presenta tres componentes de su energía potencial, la electrónica, la vibracional y la rotacional. La interacción de la radiación con átomos aislados genera un espectro de líneas angostas y bien definidas, ver la Figura 52, se presentan solo las transiciones entre niveles electrónicos. Cuando la radiación interactúa con moléculas aparecen transiciones energéticas superpuestas de los tres tipos, electrónicas, vibracionales y rotacionales; entonces, el espectro resulta en un continuo, ver la Figura 53 (Owen, 2000).

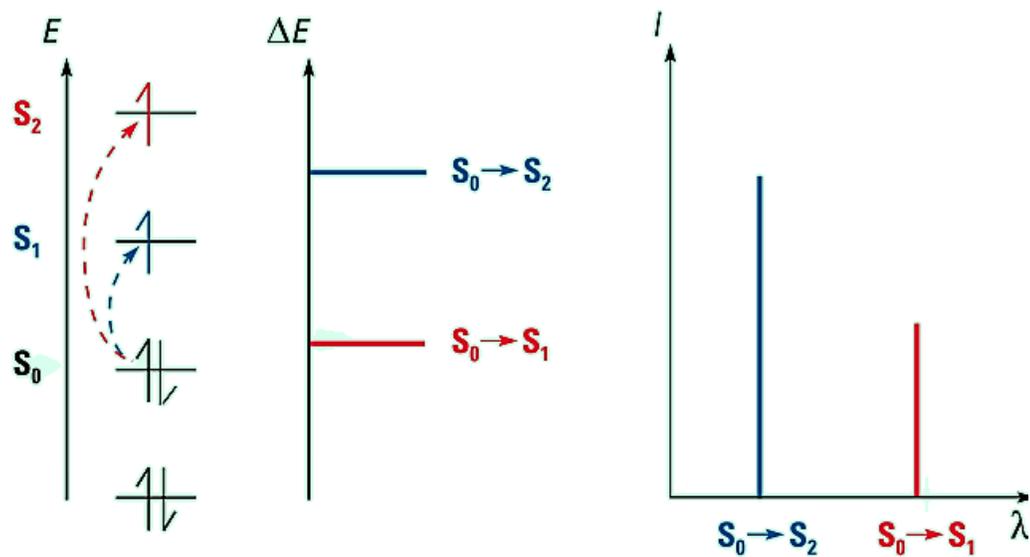


Figura 52. Esquema de transiciones para un átomo aislado y su espectro UV-Vis (Owen, 2000).

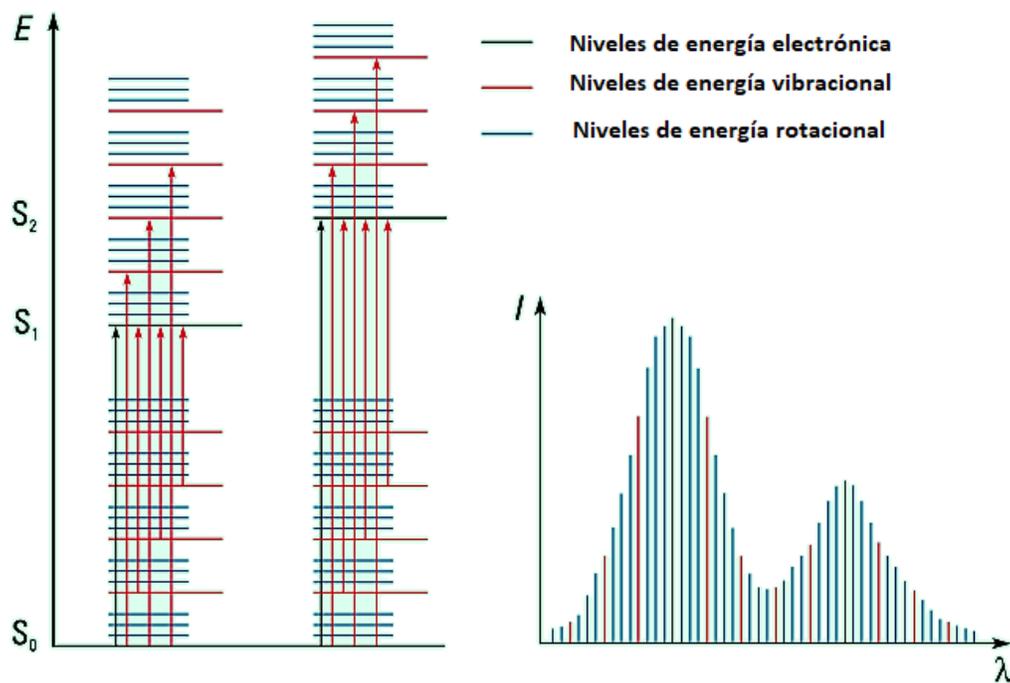


Figura 53. Transiciones energéticas en una molécula y su espectro UV-Vis (Owen, 2000).

La expresión matemática para la interacción de la radiación y la materia es la conocida Ley de Beer:

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc$$

donde

- A es la absorbancia
- I es la intensidad de radiación transmitida
- I_0 es la intensidad de radiación incidente
- ϵ es la absorción molar o coeficiente de extinción
- b es el paso óptico (normalmente en cm)
- c es la concentración (normalmente en g/L o mg/L)

Esta relación nos indica una dependencia lineal entre la concentración y la absorbancia. Dependencia ampliamente utilizada en soluciones.

En los materiales semiconductores utilizados para celdas solares resulta de gran importancia la zona de absorción y la cantidad de radiación absorbida y transmitida por cada película que constituye la celda. Esta información nos ayuda a decidir acerca de los mejores materiales y de los espesores de las películas que se deben depositar; con la finalidad de incrementar la radiación que absorbe la capa activa. El equipo con el que se realizó la medición es marca Thermo Fisher Scientific Inc. Modelo GENESYS 10S UV-Vis, ver Figura 54. El proceso requiere la medición de un blanco (generalmente el sustrato); posteriormente se coloca la muestra. Y se le mide absorbancia o transmitancia en el intervalo de interés, en nuestro caso desde 250 hasta 1100 nm, con un avance de 0.2 nm en el barrido de longitud de onda.

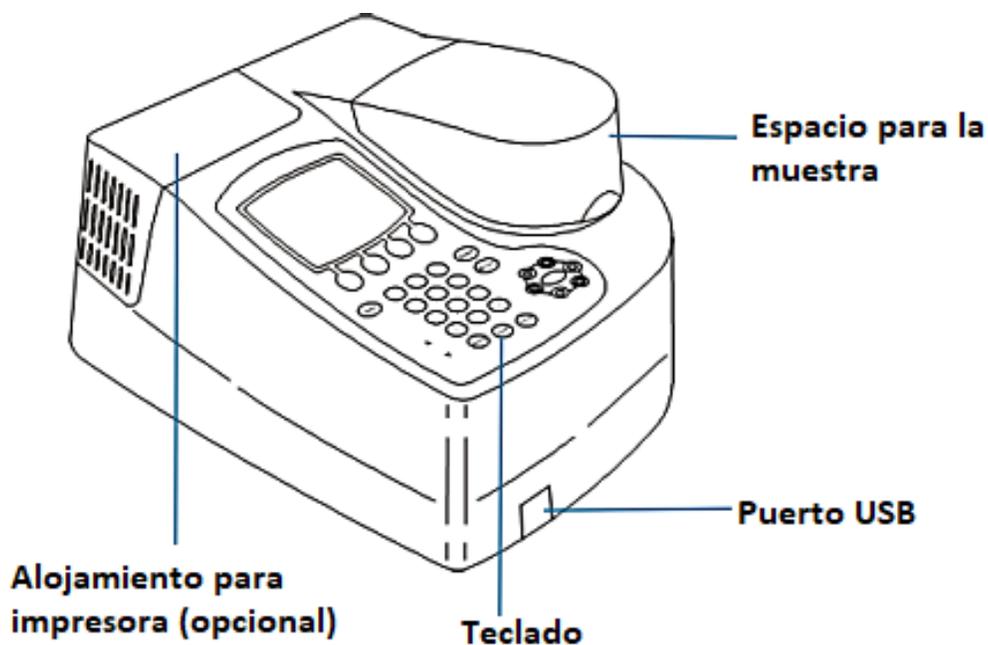


Figura 54. Diagrama del espectrofotómetro UV-Vis (Thermo-Fisher-Scientific, 2009).

IX.1.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y HRTEM

La obtención de imágenes es de gran importancia en todas las áreas de la ciencia. El microscopio óptico es de gran utilidad, pero con el avance científico se encontró limitado cuando se trata de observar materiales orgánicos e inorgánicos al nivel nanométrico. La longitud de onda de un fotón, aún los de radiación UV, es muy grande para observar materiales nanométricos; es por esto por lo que se utilizan los electrones altamente acelerados para observar dicha clase de materiales. Un microscopio electrónico de transmisión utiliza la interacción de un haz de electrones con la materia y específicamente los electrones transmitidos, dispersados y difractados que llegan al otro lado de la muestra, ver Figura 55. Como se observa, hay muchas más interacciones del haz de electrones con la materia, de lo cual resultan varias técnicas, todas ellas de gran utilidad (Abou-ras y col., 2016).

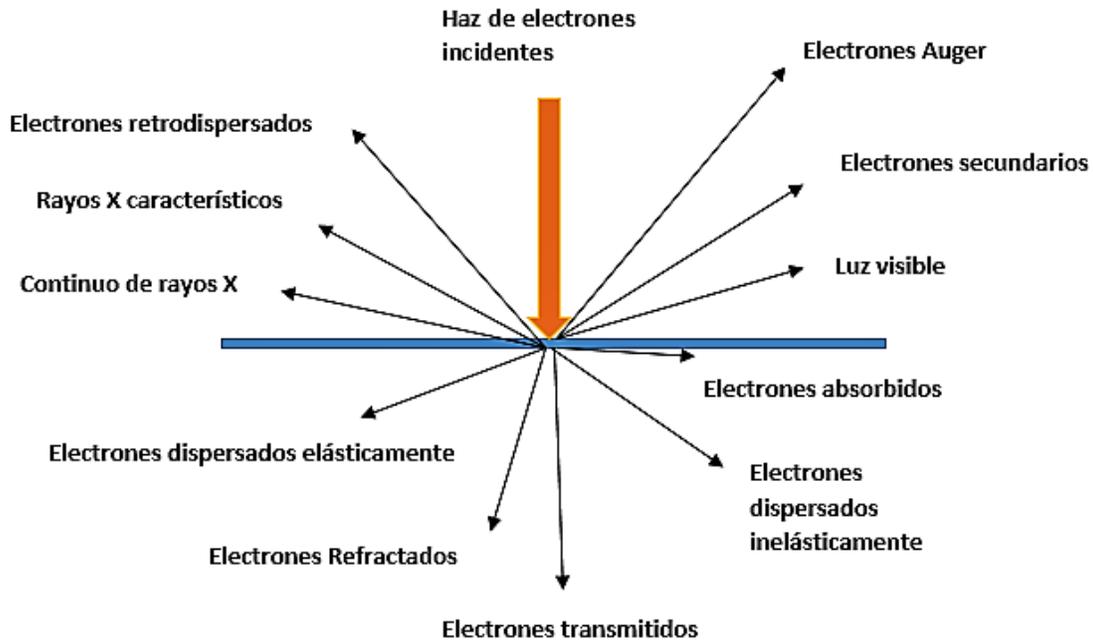


Figura 55. Interacción de haz de electrones con muestra entre 500 y 1000 Å de espesor.

El microscopio TEM utilizado es marca JEOL modelo JEM-1010, que utiliza una lámpara de tungsteno para producir el haz de electrones, los cuales son acelerados mediante un potencial de 60 a 80 KV; tiene acoplada una cámara digital Gatan modelo Orius. La resolución del equipo es de 0.25 nm con imágenes de hasta 600000 aumentos. Las muestras se preparan a partir de una solución diluida, que se coloca en una rejilla metálica y se espera hasta que el solvente se evapore, si es necesario se utiliza una parrilla eléctrica. Estas muestras son introducidas en el porta muestras del equipo y son analizadas por el técnico a cargo. En la Figura 56 se muestra un diagrama general de un microscopio electrónico de transmisión.

Voltaje de trabajo de 60 a 80 KV

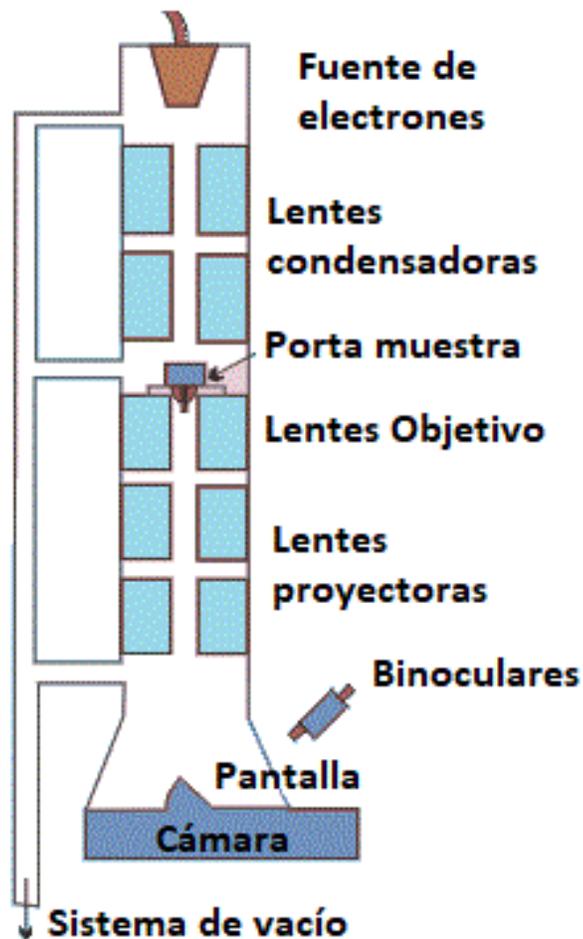


Figura 56. Esquema de microscopio electrónico de transmisión.

El microscopio HRTEM utiliza un haz de electrones, pero su funcionamiento no es igual que el TEM; no utiliza la amplitud de onda de los electrones, sino que realiza el contraste de fase de las ondas de los diferentes electrones. De esta manera obtiene mejor resolución, de 0.8 - 0.5 Å. El inconveniente es que las muestras deben ser muy delgadas y se debe corregir la aberración para obtener buenas imágenes (Abou-ras y col., 2016).

IX.2 Anexo 2. Técnicas de depósito utilizadas

Se utilizaron dos técnicas para depositar las películas que constituyen las celdas solares: spin coating y depósito físico de vapor (PVD).

IX.2.1 Depósito físico de vapor (PVD)

Esta técnica para depositar películas es muy confiable, rápida y fácil de controlar. Tiene el inconveniente de un alto consumo energético, alto desperdicio de material, y reactivos caros, dada la alta pureza requerida. El fundamento es muy sencillo; se disminuye la presión, para disminuir la temperatura de vaporización e incrementar el camino libre de las moléculas del vapor. A continuación, se calienta la muestra y el vapor generado se deposita sobre un sustrato colocado por encima del material. La calidad de las películas depende de la velocidad de las moléculas del vapor, de la energía de las moléculas del vapor, de la pureza del material, de la limpieza y tipo de sustrato, de la limpieza de la cámara y del recorrido libre del vapor (deseable que sea mayor a la distancia entre el sustrato y el material). Las películas depositadas, en la mayoría de los casos, resultan amorfas; de manera que, si se desea un material cristalino será necesario realizar un tratamiento térmico adicional (Mattox, 2010).

Esta técnica se utilizó para depositar las películas de trióxido de molibdeno, de plata y de aluminio. El equipo utilizado se muestra en la Figura 57. El procedimiento para depositar es el siguiente:

- La cantidad de material a depositar se coloca en la chalupa, que puede ser de molibdeno (para MoO_3 y plata) o de tungsteno (para Al).
- Se cierra la cámara y se realiza vacío hasta la presión deseada, normalmente del orden de 10^{-5} mbar.
- Se pasa corriente directa a través de la chalupa, incrementando continuamente hasta la corriente requerida para evaporar el material.

- Se mantiene esta corriente por un tiempo de depósito adecuado; entre 3 y 6 minutos es suficiente en la mayoría de los casos.
- Se deja enfriar la película durante 20 a 30 minutos antes de romper el vacío.
- Al llegar a la presión atmosférica, se abre la puerta de la cámara y se retira la película depositada.

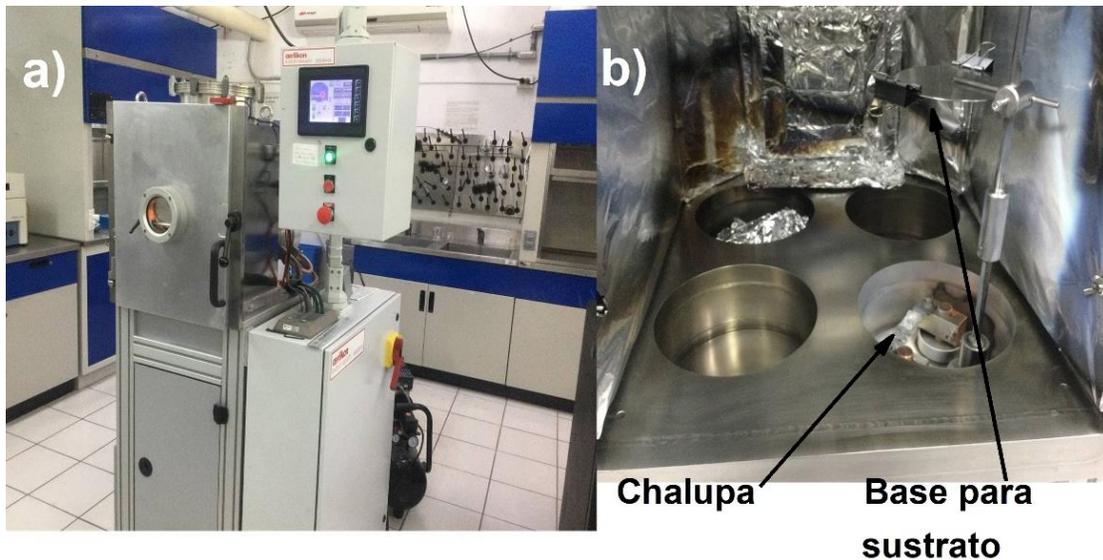


Figura 57. a) Equipo PVD, y b) Cámara del equipo PVD.

IX.2.2 Spin coating

El depósito mediante spin coating se utilizó para depositar las películas de PFN, dióxido de titanio, óxido de zinc y capa activa. Esta técnica es simple, rápida y de bajo consumo energético; sus inconvenientes son un alto desperdicio de material, no es escalable y requiere de una alta experiencia del operador.

La técnica se basa en la fuerza centrífuga, que extiende el material del centro hacia los extremos del sustrato que se encuentra girando. El espesor y la calidad de las películas depende de la temperatura, de la concentración de la solución utilizada,

de la homogeneidad de la solución, del solvente o solventes utilizados, de la cantidad de la solución utilizada, del ángulo de aplicación de la solución, de la atmósfera en la cual se realice el depósito, de la velocidad de giro del sustrato, del tipo de sustrato, del tratamiento de limpieza del sustrato, de la persona que realiza el depósito y del tiempo de giro. Se puede observar una gran cantidad de variables, algunas fácilmente controlables y otras no. Es debido a esta variedad de situaciones que esta técnica, aunque simple en sus fundamentos, es difícil de controlar para obtener resultados repetibles (Martin, 2010).

La Figura 58 muestra el equipo utilizado; el sustrato se coloca en el Chuck que tiene una cavidad adecuada al sustrato y una altura un poco menor a la del sustrato, para que el exceso de solución se elimine sin acumularse en la cavidad. En este equipo se controla la velocidad desde 120 hasta 6000 min^{-1} , y el tiempo desde 1 hasta 999 segundos. Se pueden programar varios escalones en velocidad y tiempo, para ajustar el depósito a las condiciones deseadas; la Tabla XII muestra las especificaciones del equipo.



Figura 58. Imagen del equipo spin coater (Kingsley, 2020).

El depósito se puede realizar de dos maneras; dinámico, cuando se adiciona la solución mientras el sustrato está girando y estática, cuando se adiciona la solución antes de que inicie a girar el sustrato. Lo normal es utilizar el depósito dinámico a partir de 1000 min^{-1} y el estático para velocidades menores; aunque esto puede variar según la viscosidad de la solución.

Tabla XII. Especificaciones de Spin Coater modelo FACT1.1 de Ossila (Kingsley, 2020).

Programas	99 programas con más de 100 pasos cada uno
Estabilidad de velocidad	> 98%
Velocidad	120 min^{-1} a 6000 min^{-1}
Tiempo de giro	1 a 999 s
Voltaje de trabajo	24V 2A DC
Dimensiones	267 mm × 230 mm × 141 mm
Materiales	Unidad central de polipropileno, marco de aluminio con pantalla revestida de polipropileno etileno fluorado (FEP), teclado, paneles laterales y base de poliacrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y tapa de vidrio.