



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

**FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“ESTUDIO DE PROPIEDADES MORFOLÓGICAS Y
OPTOELECTRÓNICAS DE PELÍCULAS NANOPOROSAS DE P3HT
PARA CELDAS SOLARES ORGÁNICAS.”**

TESIS

PRESENTADA POR:

**INGENIERO AMBIENTAL
MAXIMILIANO ZAPATA DEL ANGEL**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA
OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2020

“Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen de Grado y hubiera sido aprobado por el sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él.”

AGRADECIMIENTOS

- Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo, patrocinio, por brindar los recursos necesarios para la realización de los estudios de posgrado y al proyecto CONACYT-SENER 254667, para la conclusión exitosa de la presente investigación.

RESUMEN

Este trabajo tiene el objetivo de estudiar las propiedades morfológicas y optoelectrónicas de nanocavidades en películas de P3HT obtenidas por la remoción de poliestireno (PS) en sistemas bicapas PS/P3HT crecidos por medio de la técnica de spin coating. Las películas de P3HT con nanocavidades presentaron un aumento en la absorbancia en comparación a sus contrapartes de P3HT producto de la nanoestructuración de la película de P3HT, se encontró que la concentración inicial de la capa de PS es fundamental para lograr una óptima formación de nanocavidades; este trabajo tuvo como punto máximo el crecimiento de la bicapa de P3HTnc:PCBM. De acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis por SEM se observa la formación de nanocavidades en la película, por su parte el análisis EDS corrobora que hay una disminución del carbono dentro de las nanocavidades a comparación del área perteneciente a la bicapa, por lo tanto, se garantiza que hay una metodología establecida para la formación de nanocavidades en una película de P3HT. El aumento de la absorbancia y la densidad de fotocorriente es resultado del alto confinamiento de la luz dentro del material activo con nanocavidades esto a su vez permite el aumento la longitud del camino óptico permitiendo a su vez, la posibilidad de que los fotones sean absorbidos en la capa activa de P3HT:PCBM.

ABSTRACT

The objective of this work is to study the morphological and optoelectronic properties of nanocavities in the P3HT film obtained by the removal of polystyrene (PS) in a PS:P3HT bilayer systems grown by spin coating technique. The nanostructured P3HT films showed an increase in absorbance compared to their P3HT counterparts as a result of the nanostructure of the P3HT film, it was found that the initial concentration of the PS layer is essential to achieve optimal nanocavity formation; This work had as maximum point the growth of the P3HTnc: PCBM film. According to the results obtained in the SEM analysis, the formation of nanocavities in the film is observed, furthermore, the EDS analysis corroborates that there is a decrease in carbon within the nanocavities compared to the area belonging to the P3HTnc:PCBM film, therefore it is guaranteed that there is an established methodology for the formation of nanocavities in a P3HT film. The increase in absorbance and photocurrent density is the result of a high confinement of light within the active material with nanocavities, allowing the optical path length to be increased, furthermore, the possibility of photons of being absorbed in the P3HT: PCBM active layer.

1 Tabla de contenido

RESUMEN	4
ABSTRACT	5
1 Tabla de contenido.....	6
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 Planteamiento del problema.....	9
1.2 Antecedentes de las celdas fotovoltaicas.....	10
1.3 Antecedentes de las celdas solares orgánicas	13
1.4 Objetivos	15
1.5 Objetivos específicos	15
1.6 Justificación.....	16
CAPÍTULO II	18
2 MARCO TEÓRICO	18
2.1 Principios de operación de las celdas solares.....	18
2.2 Semiconductores	18
2.2.1 Conducción en un semiconductor.....	19
2.3 Banda prohibida	20
2.4 Unión p-n.....	21
2.5 Características eléctricas: La celda solar ideal	22
2.6 Caracterización de las celdas solares	23
2.6.1 Voltaje de circuito abierto	23
2.6.2 Corriente de cortocircuito.....	23
2.6.3 Factor de llenado	24
2.6.4 Cálculo del band gap	24
2.7 Celdas solares orgánicas y fundamentos.....	25
2.8 Técnicas utilizadas en el crecimiento y caracterización	28
2.8.1 Spin coating	28
2.8.2 Técnicas Sol-Gel	28
2.8.3 Microscopia óptica	29
2.8.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	29
2.8.5 Análisis elemental EDS (<i>elemental energy dispersive X-ray análisis</i>)	30

2.8.6	Espectrofotometría	30
2.8.7	Procesamiento de imágenes	31
2.9	Técnicas utilizadas en la nanoestructuración de las películas delgadas..	32
CAPÍTULO III		34
3	METODOLOGÍA	34
3.1	Etapa de previa de experimentación	35
3.1.1	Preparación y limpieza del sustrato ITO	35
3.1.2	Preparación de las soluciones utilizadas en el experimento.....	36
3.2	Crecimiento de la película delgada de poliestireno	38
3.3	Crecimiento de la bicapa PS:P3HT y obtención de la película de P3HT nanoestructurado	39
3.4	Caracterización de las capas de PS y películas de PS:P3HT Y P3HT nanoestructurado	41
CAPÍTULO IV		42
4	RESULTADOS	42
4.1	Propiedades ópticas.....	42
4.1.1	Absorbancia de las capas de PS	42
4.1.2	Absorbancia de las capas de PS :P3HT	43
4.1.3	Absorbancia y transmitancias de la película de P3HT con nanocavidades	43
4.2	Análisis de las propiedades morfológicas	47
4.3	Estimación de la densidad de fotocorriente teórica de la película de P3HTnc	56
CAPÍTULO V		60
5	CONCLUSIONES	60
6	RECOMENDACIONES	60
7	REFERENCIAS.....	62

Tabla de figuras

Figura 1 Experimento desarrollado por Becquerel para dar paso al descubrimiento del efecto fotoeléctrico. Tomado de Photovoltaics (Mertens,2014).	10
Figura 2 Demanda de energía eléctrica (a) y temperatura ambiente (b) a nivel mundial. Tomado del libro de (Tress, 2014).	16
Figura 3 Enlaces covalentes del silicio. Fuente: pveducation.org.	19
Figura 4 Diagrama de las bandas de valencia y banda de conducción para un material semiconductor inorgánico.	21
Figura 5 Esquema de OPV en configuración hetero juntura de volumen.	27
Figura 6 Diseño experimental del crecimiento de las películas de P3HT con nanocavidades.	34
Figura 7 Limpiador Ultrasónico Branson 1510.	36
Figura 8 Metodología utilizada para la preparación de la solución del poliestireno.	38
Figura 9 WS-650-23 Spin Coater.	39
Figura 10 Película de poliestireno crecida por spin coating.	39
Figura 11 Películas de P3HT crecidas sobre poliestireno.	40
Figura 12 Equipo de sonicación utilizado para la remoción de la capa de poliestireno.	40
Figura 13 Espectrofotómetro Labtron modelo LUS-B10 del laboratorio de FIUADY.	41
Figura 14 Variación de la absorbancia con respecto a la concentración del PS inicial.	42
Figura 15 Variación de la absorbancia de las bicapas PS:P3HT con respecto a la concentración del PS inicial.	43
Figura 16 Variación de la absorbancia para películas P3HTnc con respecto a la concentración de la bicapa de PS.	44
Figura 17 Comparativa de la absorbancia de las películas de PS, bicapa PS:P3HT y P3HT nanoestructurado a)PS inicial 1%, b)PS inicial 5% y c) PS inicial 15%.	46
Figura 18 Imagen de microscopía óptica de la película de 15% PS:P3HT.	47
Figura 19 Imagen de microscopía óptica de la película de P3HTnc, preparada a partir de 15% de PS.	48
Figura 20 Imagen de microscopía óptica de las películas de 5% PS:P3HT.	49
Figura 21 Imagen de microscopía óptica de las películas de P3HTnc preparadas a partir de 5% de PS.	50
Figura 22 Imagen de microscopía óptica con aumento 60X de la bicapa 1% PS:P3HT.	51
Figura 23 Imagen de microscopía óptica de las películas de P3HTnc preparadas a partir de 1% PS.	52
Figura 24 Imagen SEM de la película de P3HTnc (1% PS) con un aumento de a) X 5000 b) X 10000.	53
Figura 25 Análisis EDS de una de las cavidades de la película P3HTnc (1% PS).	54
Figura 26 Análisis EDS de una de la zona continua con P3HT de la película con nanocavidades (1% PS).	55
Figura 27 Absorbancia de la bicapa P3HTnc:PCBM.	58
Figura 28 a) Variación de la transmitancia en las películas de P3HT con nanocavidades y b) coeficiente de absorción en función de la energía para la obtención de los valores del band gap para películas de P3HTnc:PCBM.	58

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Las celdas solares y en particular las celdas solares orgánicas son áreas de investigación aplicadas muy importantes para la sociedad porque esta tecnología contribuye a la generación de energía en el mundo, por medio de la conversión de energía solar a eléctrica. Este tipo de energía solar cuenta con un potencial estimado 6000 veces mayor que el consumo mundial anual de 12,000 millones de toneladas de petróleo equivalente (15 TW promedio) en 2010 **(Tress, 2014)**. Actualmente alrededor del 80% de la energía proviene de los combustibles fósiles debido a su relativo bajo costo y por sus técnicas ya desarrolladas.

Los combustibles fósiles poseen grandes desventajas, estos recursos son finitos y su extracción y combustión aumentan la proporción de gases de efecto invernadero, como el metano y el dióxido de carbono. Además, como parte de su procesado liberan a la atmósfera elementos tóxicos, como arsénico y mercurio.

De acuerdo con la AIE, la demanda mundial de electricidad aumentará hasta en un 70% para el año 2040, se espera que la participación de las energías renovables en general eleve su participación en el uso de energía final en un 18% - 24%, impulsada principalmente por regiones emergentes como India, China, África, Oriente Medio y el sureste asiático. El desarrollo de las energías limpias es imprescindible para combatir el cambio climático y limitar sus efectos más devastadores.

En paralelo, unos 1.100 millones de habitantes, el 17% de la población mundial, no disponen de acceso a la electricidad. Igualmente, 2.700 millones de personas, el 38% de la población global, utilizan biomasa tradicional para cocinar, calentarse o iluminar sus viviendas con grave riesgo para su salud. Por eso, uno de los objetivos establecidos por las Naciones Unidas es lograr el acceso universal a la electricidad

en 2030, una ambiciosa meta si se considera que, según las estimaciones de la AIE, todavía habrá en esa fecha 800 millones de personas sin acceso al suministro eléctrico de seguir la tendencia actual (IEA, 2019).

1.2 Antecedentes de las celdas fotovoltaicas

En el año 1839 el científico francés Alexandre Edmond Becquerel descubrió el **efecto fotoeléctrico** mientras desarrollaba unos experimentos electroquímicos. El experimento consistió en colocar dos electrodos de platino recubiertos en un recipiente con un electrolito y determinó la corriente que fluía entre ellos. En este caso se trataba del fotoefecto exterior en el que los electrones se mueven fuera de un cuerpo fijo cuando se exponen a la luz. En 1873 el ingeniero británico Willoughby Smith y su asistente Joseph May descubrieron que el selenio cambiaba su resistencia cuando se exponía a la luz.

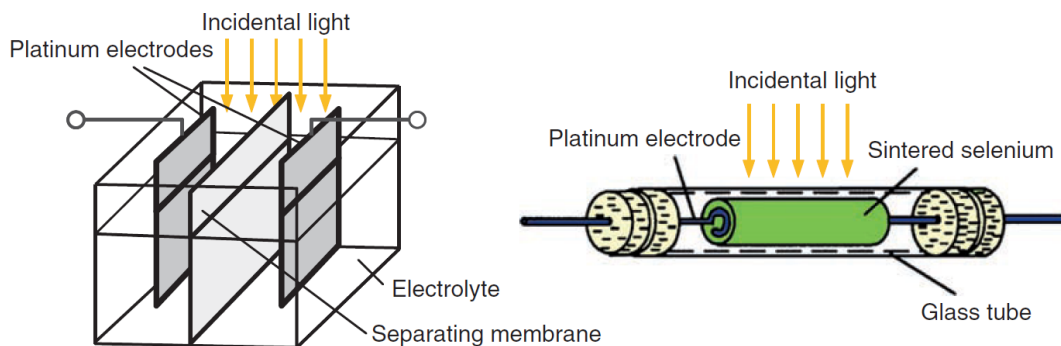


Figura 1 Experimento desarrollado por Becquerel para dar paso al descubrimiento del efecto fotoeléctrico. Tomado de Photovoltaics (Mertens,2014).

De este modo, vieron por primera vez el efecto fotoeléctrico en el que los electrones del semiconductor son separados de sus enlaces por acción de la luz y, por lo tanto, están disponibles como portadores de carga libre. Tres años más tarde, los ingleses William Adams y Richard Day descubrieron que una varilla de selenio equipado con electrodos de platino puede producir energía eléctrica cuando se expone a la luz. Con esto se demostró por primera vez que un cuerpo sólido puede convertir directamente la energía de la luz en energía eléctrica.

En 1883 el inventor Charles Fritts construyó un pequeño módulo de celdas de selenio con una superficie de aproximadamente 30 cm^2 que tenía una eficiencia de casi el 1%. Para ello cubrió las celdas de selenio con un electrodo muy delgado de oro. Envío un módulo a Werner von Siemens (inventor y empresario alemán, 1816-1892) para su evaluación. Como resultado, Siemens desarrolló un instrumento de medición de iluminación basado en el selenio. En los años siguientes el significado físico del efecto fotoeléctrico se explicó de mejor manera. En parte esto se debió particularmente a Albert Einstein (1879–1955) quien presentó su teoría cuántica de luz en 1905, por la que fue galardonado con el Premio Nobel 16 años más tarde. Al mismo tiempo hubo avances tecnológicos: en 1916 el químico polaco Jan Czochralski de la Compañía AEG descubrió el proceso de crecimiento de cristales que lleva su nombre. Con el proceso de Czochralski se hizo posible producir cristales semiconductores como cristales individuales de alta calidad.

En 1953 fue inventada en los Laboratorios Bell, la primera celda solar de silicio, con una eficiencia de alrededor del 4%, cinco años después el primer módulo solar fue usado en el espacio. Un módulo es un conjunto de celdas solares que están conectadas y empaquetadas entre sí. Durante la década de los 60s los módulos fueron utilizados para fines comerciales y mejoraron su eficiencia hasta un 14%. Al final de los 70s se logró una producción anual de 500 Kw_p . Los módulos que abastecían a los sistemas de telecomunicación remotos tenían un costo aproximado de 100 EUR/W_p . Posteriormente los precios se reducirían principalmente por los incentivos que se otorgaban durante la crisis del petróleo en los años 70s. Desde entonces los precios han seguido disminuyendo, como ejemplo tenemos al mercado alemán que tuvo unos costos de 5 EUR/W_p en el año 2006, en comparación al año 2013 con un precio de 1.7 EUR/W_p , permitiendo una caída en el precio y en conjunto mejoras en la eficiencia de los módulos (15-20%).

Desde el descubrimiento de la alta conductividad eléctrica del perileno de yodo (0.12 S/cm) en 1954, los semiconductores orgánicos han sido objeto de múltiples estudios. Los semiconductores orgánicos poseen entre sus propiedades una alta flexibilidad, bajo grosor y fácil producción lo que facilita su aplicación en dispositivos

optoelectrónicos. Entre los primeros dispositivos desarrollados está el primer OLED (Organic Light Emitting Diode, diodo orgánico de emisión de luz) reportado por Tang y colaboradores en 1970. Los OLED han sido utilizados especialmente en aplicaciones comerciales, como el display de celulares y televisores. Otra de las aplicaciones más destacadas es su uso en las celdas solares orgánicas, en el que su función como semiconductores es absorber la luz y convertirla en energía eléctrica. La tecnología de celdas solares inorgánicas cuenta con altos costos de sus componentes, en comparación con sus similares orgánicos cuyo proceso es sencillo y de bajo costo, lo que permite que su potencial de aplicación sea notorio. Además, las celdas solares orgánicas (CSO) tienen propiedades únicas de flexibilidad y bajo peso que podrían abrir nuevos campos de oportunidades tales como paneles portátiles.

Un módulo fotovoltaico no contiene engranes mecánicos o compuestos químicos líquidos en comparación a los generadores convencionales con rotores. En adición, la estabilidad a largo plazo y los bajos costos de mantenimiento son una de sus principales virtudes. Después del descubrimiento del potencial de los materiales orgánicos semiconductores, la experimentación con estos materiales no se hizo esperar y durante los años siguientes, distintos trabajos se realizaron. Se han reportado eficiencias de hasta un 12%, lo que generó un mayor interés por parte de las compañías en estos materiales. Las principales ventajas de las celdas solares orgánicas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades las Celdas Solares Orgánicas.

Celdas Solares Orgánicas	Bajo costo de producción
	Alta versatilidad y eficiencia
	Baja toxicidad y bajo consumo de materiales absorbentes
	El bajo costo energético de producción, sus procesos evitan los procesos de purificación de material y procesos de alto consumo energético

1.3 Antecedentes de las celdas solares orgánicas

Chen y colaboradores observaron que los arreglos con nano agujeros en películas de silicio mostraron una mejor absorción de la luz que sus contrapartes con nano barras (Chen, 2010). Los cálculos demuestran que una estructura de matriz de nano agujeros requiere una doceava parte de la masa de silicio y un sexto del espesor de la oblea estándar de 300 μm , alcanzando una eficiencia final equivalente. El aumento de la absorción óptica se atribuye al acoplamiento óptico eficaz y a la alta densidad de los modos de la guía de onda.

Las celdas solares orgánicas están compuestas por un electrodo transparente, seguido de una capa orgánica activa de película delgada y finalizando con un contacto eléctrico metálico. Usualmente la capa activa está compuesta de una capa moldeable de un conglomerado de polímeros y una pequeña molécula receptora. Los polímeros conjugados y las moléculas receptoras son la clave para que las celdas solares sean efectivas (Choy, 2013).

El P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)) es una cadena polimérica conductora de tipo p que es actualmente de los más usados en fotovoltaica debido a su alta solubilidad en solventes orgánicos y a su habilidad para auto ensamblarse, lo cual lo hace un gran compuesto para aplicaciones en electrónica orgánica (Dang M. T, 2011). El PCBM, abreviación común para el derivado de fullereno, [6,6] fenil-C61-ácido butírico metil éster, que es un material aceptor de electrones y desde entonces comúnmente usado en celdas solares flexibles en conjunción con un material donador de electrones como el P3HT u otros polímeros.

Los estudios teóricos han demostrado que modificaciones morfológicas como los nanoarreglos o nanocavidades pueden mejorar la absorción de luz y la colección de portadores, que conducen a una mayor eficiencia. Sang Eon Han y colaboradores (Sang Eon Han y Gang Chen, 2010) observaron que la configuración con nano

agujeros tuvieron un mejor acoplamiento de la luz que las celdas con nano arreglos. Para matrices de nano agujeros, la absorción desciende bastante rápido cuando la fracción de llenado excede 0,5. Varun Vohra y colaboradores (Varun Vohra y col., 2012) realizaron películas de P3HT:PS por *spin coating*, evaluando la remoción de PS a distintas proporciones a través del análisis de imágenes de microscopía de fuerza atómica.

En el Laboratorio de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la UADY se han realizado proyectos previos entre los que se encuentran el estudio del efecto de la concentración de fullerenos en la estructura P3HT:PCBM para aplicaciones en celdas solares orgánicas (Canto y colaboradores, 2015). Estos autores evaluaron la influencia de la concentración de fullereno en la mezcla P3HT:PCBM y se identificó experimentalmente la concentración que permite optimizar las propiedades de la celda orgánica y mejorar su eficiencia.

Matías Velázquez y colaboradores (Matias Velazquez, 2019) estudiaron el efecto de la adición de poliestireno en capas de P3HT:PCBM. Aplicaron tratamientos térmicos para la remoción del PS, obteniendo morfologías con cavidades redondeadas. Para las películas con estas cavidades observaron una mejora considerable de la absorbancia óptica. Considerando una absorción ideal de fotones por las películas de P3HT:PCBM:PS, obtuvieron una mejora porcentual en las densidades de fotocorriente del orden de 300% al comparar con las muestras preparadas sin PS. Por lo que los resultados del reporte de Aurora y col. sugiere que la presencia de estas cavidades en el sistema P3HT:PCBM es prometedora como capa activa en celdas solares orgánicas.

1.4 Objetivos

Estudiar las propiedades morfológicas y optoelectrónicas de nanocavidades en la película P3HT obtenidas por la remoción de poliestireno (PS) en sistemas bicapas PS/P3HT.

1.5 Objetivos específicos

- Obtención de películas de PS/ITO uniformes y homogéneas (100 nm)
- Obtención de películas de P3HT sobre PS/ITO
- Remoción química de PS para formación de nanocavidades
- Obtención de películas de P3HT con nanocavidades
- Correlación de propiedades morfológicas, ópticas y fotocorrientes teóricas con parámetros de crecimiento

1.6 Justificación

Las celdas solares son una temática de gran trascendencia para la sociedad puesto que esta tecnología contribuye en la generación mundial de energía eléctrica a través de la energía solar; junto con la energía eólica, la conversión de energía a través de celdas fotovoltaicas, son las energías renovables con mayor proyección a futuro. El potencial de las celdas fotovoltaicas se estimó que fue 6000 mayor que el consumo de energía mundial ($\approx 12,000$ millones de toneladas de petróleo equivalente, ≈ 15 TW) (véase figura 2) **(IEA, 2010)**.

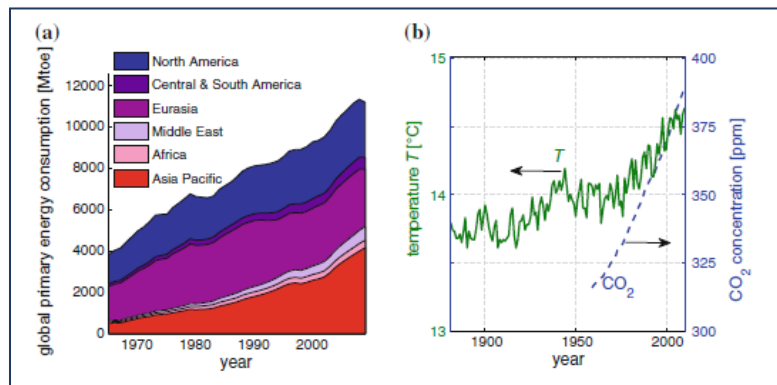


Figura 2 Demanda de energía eléctrica (a) y temperatura ambiente (b) a nivel mundial. Tomado del libro de (Tress, 2014).

Actualmente aproximadamente el 80% de la energía es producida por fuentes fósiles, sin embargo, estas fuentes de energía tienen dos grandes inconvenientes, primero, los recursos fósiles son finitos y su distribución no es muy homogénea; y segundo, durante el proceso de obtención de energía estos emiten dióxido de carbono que a su vez propician el cambio climático, por las propiedades del CO₂ como gas de efecto invernadero, ver figura 2.

Como consecuencia las políticas ambientales han abierto el panorama para las fuentes renovables, en el año 2000 el parlamento alemán fue de los primeros países en crear tarifas subsidiadas para la población, posteriormente otros países seguirían su ejemplo. Por un lado, la tecnología de celdas fotovoltaicas era una alternativa muy cara para reducir las emisiones de CO₂ y la tarifa de entrada mostró un problema de sobre subsidio y el riesgo de no favorecer conceptos no económicos a

largo plazo. Por el otro lado, este concepto fue muy satisfactorio, permitió la disminución de los costos, que a su vez aumentó la aceptación de los paneles fotovoltaicos como una alternativa económica y ambientalmente aceptada.

Posteriormente con los años, las nuevas tecnologías como las celdas solares orgánicas fueron desarrollándose a la par que las celdas fotovoltaicas a base de silicio se volvían una tecnología madura, por lo tanto, las CSO se vislumbraban como una nueva alternativa. Sin embargo, su rendimiento es menor en comparación con las celdas convencionales de Si, debido a su baja capacidad de absorción de luz que limita el espesor de la capa activa. Durante los últimos años, se han probado diferentes materiales y configuraciones, con la finalidad de mejorar la eficiencia de absorción de las CSO.

Entre las técnicas utilizadas para aumentar la absorción óptica están la adición de nanopartículas, nanotubos de carbono, o la formación de nanocavidades en las películas que constituyen la capa activa de la celda. Nuestra propuesta utiliza un método sencillo y económico al añadir una película de PS sobre un sustrato ITO para posteriormente crecer una película de P3HT y mediante una técnica de remoción química generar nanocavidades de cientos de nanómetros. La capa de P3HT con nanocavidades puede ser usada como bicapa con el PCBM, que ocuparía estas cavidades con la finalidad de generar un mayor número de interfases para la disociación de los excitones y aumentar la recolección de portadores fotogenerados en las celdas solares orgánicas

CAPÍTULO II

2 MARCO TEÓRICO

La palabra fotovoltaico proviene del vocablo griego *photo* que significa luz y la palabra *volt* en honor a Alessandro Volta, esta tecnología utiliza la energía del sol que está disponible en la superficie terrestre a través de la conversión de los rayos solares en energía eléctrica haciendo uso de diversos materiales que tienen propiedades fotoeléctricas, dicho efecto descubierto y descrito por Becquerel en el año de 1839. Los materiales con estas propiedades absorben los fotones de luz y a su vez liberan electrones; una vez que estos electrones son liberados se produce una corriente eléctrica (flujo libre de electrones) que puede ser aprovechada.

2.1 Principios de operación de las celdas solares

Una celda solar es un dispositivo electrónico que convierte directamente la luz solar en electricidad. Este proceso requiere en primer lugar, un material en el que la absorción de la luz excite un electrón a un estado de energía más alto y, en segundo lugar, el movimiento de este electrón de alta energía desde la celda solar a un circuito externo. El electrón entonces disipa su energía en el circuito externo y vuelve a la celda. Una amplia variedad de materiales y procesos potencialmente puede satisfacer los requisitos para la conversión de energía fotovoltaica, pero en la práctica se utilizan materiales semiconductores en la forma de unión p-n.

2.2 Semiconductores

Los semiconductores son materiales con amplias aplicaciones en el mundo contemporáneo, como el silicio (Si). Un átomo individual se compone de un núcleo formado por un núcleo con protones (partículas con carga positiva) y neutrones

(partículas que no tienen carga), rodeado por electrones. El número de electrones y protones es igual, de tal manera que el átomo es eléctricamente neutro. Los electrones de valencia que rodean a cada átomo en un semiconductor son parte de un enlace covalente. Un enlace covalente se compone de dos átomos "compartiendo" un solo electrón. Cada átomo forma 4 enlaces covalentes con los 4 átomos circundantes. Por lo tanto, entre cada átomo y sus 4 átomos circundantes, 8 electrones se comparten, ver figura 3.

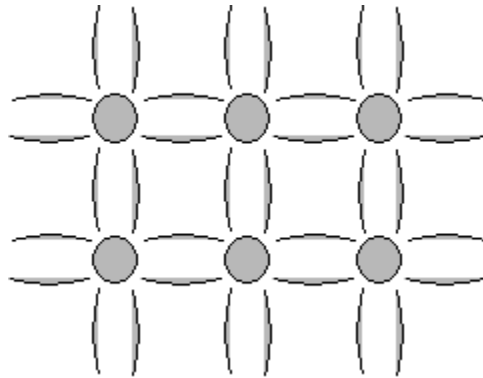


Figura 3 Enlaces covalentes del silicio. Fuente: pveducation.org.

2.2.1 Conducción en un semiconductor

Un factor fundamental para comprender el proceso de conducción eléctrica en un material semiconductor, son los niveles de energía que los electrones pueden ocupar y cómo se mueven por la red cristalina. Los electrones en el enlace covalente formado entre cada uno de los átomos en la red se mantienen en su lugar por este enlace y, por lo tanto, se localizan en la región que rodea al átomo. Estos electrones unidos no pueden moverse o cambiar la energía, y, por lo tanto, no se consideran "libres" y no pueden participar en el flujo de corriente, absorción, u otros procesos físicos.

Los fotones incidentes sobre la superficie de un semiconductor se reflejarán en la superficie superior, o será absorbido en el material o, sino ocurren los dos procesos anteriores, se transmitirán a través del material. Para los dispositivos fotovoltaicos, la reflexión y la transmisión típicamente se consideran mecanismos de pérdida en

forma de fotones que no se absorben y no generan energía. Si el fotón es absorbido tiene la posibilidad de excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Un factor clave en la determinación de si un fotón es absorbido o transmitido es la energía de este. Por lo tanto, sólo si el fotón tiene la suficiente energía, el electrón se excitará y pasará a la banda de conducción desde la banda de valencia.

Los parámetros más importantes de un material semiconductor para el funcionamiento de la celda solar son:

- la banda prohibida;
- el número de portadores libres (electrones o huecos) disponibles para la conducción
- la generación y recombinación de portadores libres (electrones o huecos) en respuesta a la luz que incide sobre el material.

2.3 Banda prohibida

La banda prohibida de un semiconductor es la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción. La estructura de bandas de un semiconductor se puede representar con la energía de los electrones en el eje Y se llama un "diagrama de banda". El menor nivel de energía de un semiconductor se denomina "banda de valencia" (EV) y el nivel de energía en el que un electrón puede ser considerado libre se llama "banda de conducción" (EC) (véase figura 4).

La banda prohibida (EG) es la diferencia de energía entre el estado ligado y el estado libre, entre la banda de valencia y la banda de conducción. Por lo tanto, la banda prohibida es la energía mínima necesaria para excitar el electrón de manera que pueda participar en la conducción.

Una vez que el electrón se excita a la banda de conducción, es libre para moverse sobre el semiconductor y participar en la conducción. Sin embargo, la excitación de

un electrón a la banda de conducción también permitirá un proceso de conducción adicional para tomar su lugar dejado. La excitación de un electrón a la banda de conducción deja tras de sí un espacio vacío para otro electrón. Un electrón de un átomo vecino puede moverse a este espacio vacío. Cuando este electrón se mueve, deja a su vez otro espacio. El movimiento continuo del espacio para un electrón, es llamado un "hueco" y se puede ilustrar como el movimiento de una partícula cargada positivamente a través de la estructura cristalina. En consecuencia, la excitación de un electrón a la banda de conducción no resulta sólo en un electrón en la banda de conducción, sino también en un hueco en la banda de valencia. Así, tanto el electrón como el hueco pueden participar en la conducción y se llaman "portadores".

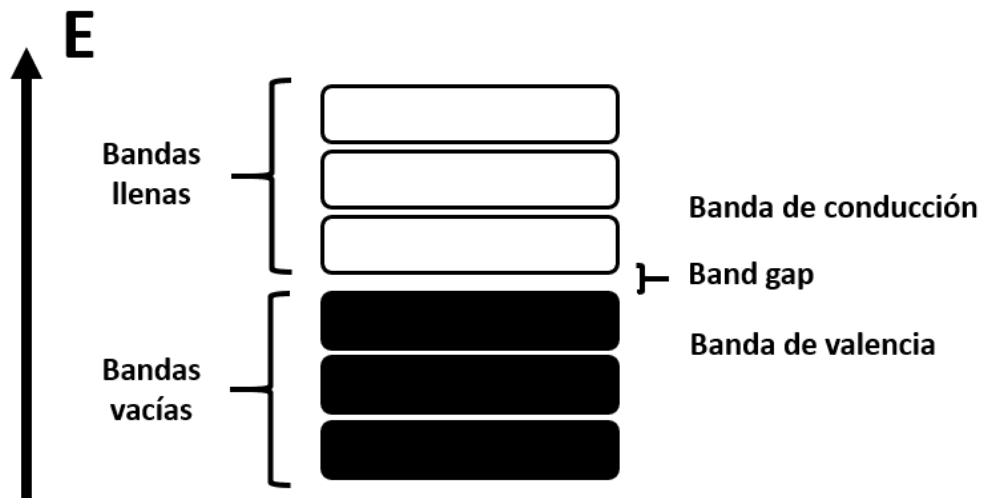


Figura 4 Diagrama de las bandas de valencia y banda de conducción para un material semiconductor inorgánico.

2.4 Unión p-n

Las junturas p-n son la base no sólo de las celdas solares sino para otros importantes dispositivos como los diodos emisores de luz, láseres, fotodiodos y los transistores de juntura bipolar entre otros. El principio de funcionamiento de una juntura p-n parte de la unión de un material semiconductor p y un material n. Tanto la región n de la juntura como la p son eléctricamente neutras. La cantidad de

portadores en cada región de la juntura son iguales. En el lado n existe un excedente de electrones libres, estos se trasladan a la derecha en la región dopada p por efecto de la corriente de difusión, y allí se recombinan con los huecos. Los huecos se difunden de derecha a izquierda en la región n donde se recombinan con los electrones. Por lo tanto, casi no hay electrones y huecos libres en el aglomerado de la unión que las cargas fijas podrían compensar. Debido al creciente número de cargas fijas superfluas en la región de unión, un campo eléctrico finalmente entra en existencia. Este campo de nuevo conduce a que los electrones sean empujados a la izquierda y los agujeros a la derecha. Por último, se construye un nuevo equilibrio en el que la difusión y la corriente de campo se cancelan entre sí y existe una región de carga de espacio en la interfase p-n. Esta región de carga espacial causa una diferencia potencial entre los bordes derecho e izquierdo de la región de carga espacial que se denomina voltaje de difusión.

2.5 Características eléctricas: La celda solar ideal

La celda solar ideal puede ser representada como una fuente de corriente conectada en paralelo con un diodo rectificador, existe una ecuación propuesta por Shockley que describe a la perfección la curva I-V.

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, $q(> 0)$ es la carga del electrón y V es el voltaje en las terminales de la celda. I_0 por lo general se le conoce como la corriente de saturación del diodo, cabe destacar que la celda solar en la oscuridad es simplemente un diodo. La corriente fotogenerada I_{ph} está relacionada con el flujo de fotones que inciden en la celda, y su dependencia de la

longitud de onda de la luz se discute con frecuencia en términos de la eficiencia cuántica o de la respuesta espectral.

2.6 Caracterización de las celdas solares

Las celdas solares se caracterizan a una radiación constante de 1000 W/m² que equivale a la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra en un ángulo incidente de 48.2° llamado espectro AM 1.5. Bajo condiciones de luz los paneles solares empiezan a generar energía y esta a su vez puede ser medida con los equipos adecuados. Para evaluar la eficiencia de generación se utiliza un parámetro denominado eficiencia de conversión de potencia (PCE (*power conversion efficiency*, de sus siglas en inglés) el cual se calcula de la siguiente manera.

$$PCE = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2)$$

donde V_{oc} es el voltaje de circuito abierto, I_{sc} corriente de cortocircuito, FF es el factor de llenado y P_{in} la densidad de potencia de luz incidente.

2.6.1 Voltaje de circuito abierto

En un dispositivo típico metal-aislante-metal (MIM), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) está determinada por el desplazamiento en las funciones de trabajo de los dos contactos metálicos. En las CSO el voltaje del circuito abierto se correlaciona linealmente con la diferencia del orbital molecular ocupado de más energía (HOMO) del donante y el orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO) del aceptor al formar un contacto óhmico entre la capa activa y los electrodos.

2.6.2 Corriente de cortocircuito

La corriente de cortocircuito es determinada por el producto la densidad foto inducida del portador de la carga y la movilidad de carga del portador en los semiconductores orgánicos

$$I_{sc} = ne\mu E \quad (3)$$

Donde n es la densidad del portador de la carga, e es la carga elemental, μ es la movilidad, y E es el campo eléctrico. Con el fin de lograr una alta densidad de portador de carga, se debe emplear un semiconductor con band gap pequeño para recolectar un amplio espectro solar. Además, como la movilidad del portador de carga es sensible a la morfología de las películas delgadas de semiconductores orgánicos, se han investigado ampliamente diferentes parámetros para optimizar la morfología, incluido el tipo de solvente, el tiempo de evaporación del solvente y el método de crecimiento.

2.6.3 Factor de llenado

La corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto son la máxima corriente y voltaje, respectivamente, de una celda solar. Sin embargo, en ambos de estos puntos de funcionamiento, la potencia de la celda solar es cero. El "factor de llenado", más conocido por su abreviatura "FF", es un parámetro que, en conjunto con V_{oc} y I_{sc} , determina la potencia máxima de una celda solar. El FF se define como la relación de la potencia máxima de la celda solar para el producto de V_{oc} y I_{sc} . Gráficamente, el FF es una medida de la "cuadratura" de la celda solar y también es el área del rectángulo más grande que se ajuste en la curva IV.

2.6.4 Cálculo del band gap

(Tauc y colaboradores, 1996) mientras investigaban las propiedades ópticas y electrónicas del germanio amorfo, propusieron y corroboraron un método para determinar el band gap utilizando datos de absorbancia óptica trazados

adecuadamente con respecto a la energía. Esto se desarrolló aún más en el trabajo más general de Davis y Mott sobre semiconductores amorfos donde muestran que la absorción óptica depende de la diferencia entre la energía del fotón y el intervalo de banda como se muestra en la ecuación 4.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, α es el coeficiente de absorción, E_g es el band gap y A es una constante de proporcionalidad. El valor del exponente denota la naturaleza de la transición electrónica, ya sea permitida o prohibida y directa o indirecta:

- Para transiciones directas permitidas $n = 1/2$
- Para transiciones prohibidas directas $n = 3/2$
- Para transiciones indirectas permitidas $n = 2$
- Para transiciones prohibidas indirectas $n = 3$

Típicamente, las transiciones permitidas dominan los procesos básicos de absorción, dando $n = 1/2$ o $n = 2$, para transiciones directas e indirectas, respectivamente. Por lo tanto, el procedimiento básico para un análisis de Tauc es adquirir datos de absorbancia óptica para la muestra y luego graficar $(\alpha h\nu)^{1/n}$ en función de $(h\nu)$, comprobando con $n = 1/2$ o $n = 2$ para encontrar el mejor ajuste y así identificar el tipo de transición correcto.

2.7 Celdas solares orgánicas y fundamentos

Las celdas solares se clasifican de acuerdo con la tecnología que utilizan y las características de los materiales utilizados para desarrollarlas. En esta investigación se estudian las celdas solares orgánicas. Esta tecnología de tercera generación incluye: (i) las celdas solares sensibilizadas con tinte que son celdas electroquímicas con un electrolito; (ii) celdas solares orgánicas que incluyen

semiconductores con donores y aceptores basados en el mecanismo excitónico; (iii) celdas solares híbridas (Günes, S., & Sariciftci, N. S. 2017).

El descubrimiento del efecto fotoeléctrico en compuestos orgánicos, la facilidad operativa de los materiales, es decir, el bajo de costo de estos y las bajas temperaturas necesarias para la preparación de las celdas, así como las propiedades morfológicas de los compuestos orgánicos tales como la flexibilidad, ajuste del color, y la capacidad de ser depositado en una amplia variedad de sustratos han llamado la atención de los sectores de manufactura de equipos electrónicos y de celdas solares como una alternativa a los sistemas convencionales (Smith, C.D. y Nelson J., 2013).

La electroluminiscencia es el proceso por el cual la electricidad es convertida en luz empleando materiales incandescentes tal como sucede en el filamento metálico de un foco cuando circula una corriente eléctrica a través de éste. Para el caso de materiales orgánicos, el dispositivo basado en la electroluminiscencia es el OLED. El proceso inverso a la electroluminiscencia, es decir, el proceso para producir electricidad a través de la conversión de fotones se conoce como efecto fotovoltaico y el dispositivo que ilustra este proceso con materiales orgánicos es la celda OPV. En los OLEDs, la electroluminiscencia se basa en la inyección de huecos libres (cargas eléctricas positivas, o tipo p) y electrones (cargas negativas, o tipo n) de los electrodos hacia la película orgánica. Estos huecos y electrones se recombinan en la película para formar un excitón permitiendo la generación de luz. Un excitón es una pareja electrón-hueco fuertemente unida por una atracción coulombiana. Por el contrario, cuando una celda OPV se ilumina, la luz es absorbida por el material orgánico y se produce un excitón. El excitón se desplaza entre las moléculas orgánicas ocurriendo una disociación de éste (esto es, la separación de los huecos y electrones), y son los huecos y electrones libres quienes migran a sus respectivos electrodos produciendo un voltaje y una corriente. En la figura 5, se representan ambos fenómenos, tanto para un OLED como para una celda OPV en su configuración más simple de una sola película orgánica entre dos electrodos (ánodo y cátodo).

Debido a que la inyección de carga eléctrica (o colección de carga para una celda OPV) es un factor crucial que determina la cantidad de luz emitida en los OLEDs (y el voltaje de operación en las celdas OPVs), se usan electrodos metálicos con baja y alta función de trabajo como cátodos y ánodos respectivamente. La función de trabajo es la energía necesaria para el desprendimiento de un electrón en un metal. Lo anterior reduce las barreras energéticas de inyección para OLEDs y mejora la colección de carga en celdas OPVs. La función de trabajo de los electrodos debe además correlacionarse con los niveles energéticos, denominados LUMO (orbital molecular no ocupado más bajo) y HOMO (orbital molecular ocupado más alto) de los compuestos orgánicos empleados. Estos niveles LUMO y HOMO son análogos a las bandas de valencia y conducción en un semiconductor inorgánico.

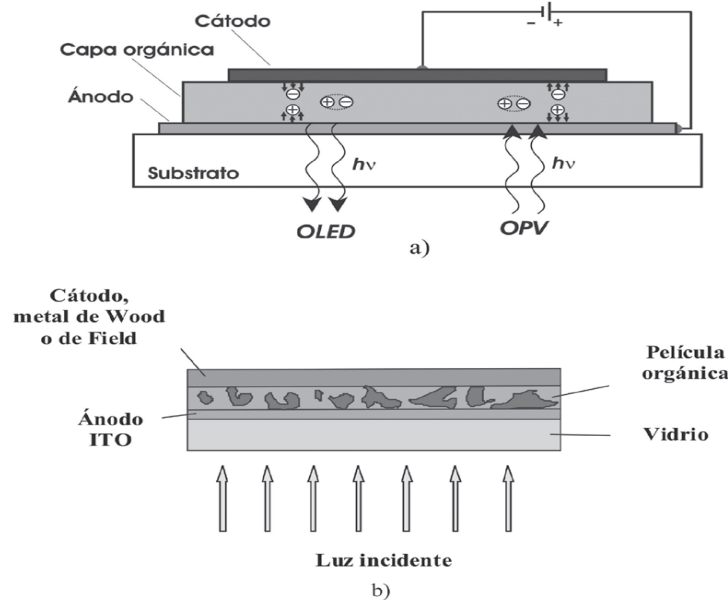


Figura 5 Esquema de OPV en configuración hetero juntura de volumen.

También, la movilidad de electrones y huecos (en otras palabras, la rapidez de carga eléctrica por unidad de campo eléctrico aplicado) es otro factor muy importante para el óptimo funcionamiento de los OLEDs y las celdas OPVs (Kallmann, 1959). En general, los materiales orgánicos transportan preferentemente huecos o electrones

con movilidades típicas de entre 10^{-2} cm²/Vs y 10^{-9} cm²/Vs (Hadziioannou, G., van Hutten, P. F, 2000).

2.8 Técnicas utilizadas en el crecimiento y caracterización

2.8.1 Spin coating

El *spin coating* es un procedimiento utilizado para depositar películas delgadas uniformes en sustratos planos. Por lo general, una pequeña cantidad de material de recubrimiento se aplica en el centro del sustrato. A continuación, el sustrato se gira a alta velocidad para extender el material de recubrimiento por efecto de la fuerza centrífuga. La rotación continúa mientras el fluido se esparce fuera de los bordes del sustrato, hasta que se alcanza el espesor deseado de la película. El solvente aplicado suele ser volátil y se evapora simultáneamente. Cuanto mayor sea la velocidad angular de giro, más delgada será la película. El espesor de la película también depende de la viscosidad y concentración de la solución, y el solvente. De acuerdo al estado del arte en el proceso de spin coating para P3HT, se pueden formar dominios de P3HT y PS separados por fases bien definidos, así como la acetona es un solvente para PS pero no para P3HT, se puede usar para eliminar selectivamente los dominios de PS de las películas separadas por fases permitiendo así el crecimiento de una película de P3HT con nanocavidades (Varun Vohra M. C.-Q., 2012).

2.8.2 Técnicas Sol-Gel

Es una técnica que consiste en la formación de una solución de partículas con diámetros menores de 0.1 μ m suspendidos en un líquido. La rigidez que adquiere el gel previene de la segregación de los átomos durante el secado, garantizando la homogeneidad a nivel molecular. Esta solución posteriormente es utilizada para el

crecimiento de la capa activa de P3HTnc por medio del spin coating, cuya técnica requiere de una solución precursora siendo nuestra solución de P3HT. Esta solución se gotea sobre un sustrato giratorio y se extiende uniformemente. Esta técnica es más adecuada para el recubrimiento de sustratos pequeños o áreas del orden de los centímetros.

2.8.3 Microscopia óptica

Esta técnica de caracterización tiene la ventaja de ser accesible, económica y sobre todo ser una técnica no invasiva, lo que la convierte en idónea para el estudio de las propiedades morfológicas de la capa superficial de la capa activa. El microscopio óptico puede magnificar hasta 2,000 veces (2,000x) el tamaño de un objeto y resolver detalles de hasta 0.2 μm .

2.8.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica por medio de la cual se obtienen imágenes mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. El SEM se ha utilizado exitosamente para estudiar materiales empleados en las CSO. Como se observa en los trabajos de (July T. Bell, 2014) acerca de la mejora del transporte de carga en la capa activa de P3HT:PCBM en una heterojuntura de volumen crecida por medio de spin coating; observaron mediante imágenes SEM que las cadenas de P3HT crecieron de forma zigzag, además del crecimiento del aglomeramiento del PCBM, la morfología superficial mostró claramente que existe una red interpenetrada de los polímeros en el medio fotoactivo. Esta distribución de la red favorece obviamente la creación de interfaces de donante-aceptor que facilitarían la disociación del excitón y el transporte de cargas, así como una mejora en la corriente. En el trabajo de Cheng y col. (Cheng y Gau, 2014), se obtuvo la mejora de la eficiencia de las CSOs mediante impresión de nanoestructuras por litografía de fuerza capilar. Estas

nanoestructuras en la capa activa, permitieron aumentar la absorción de la luz y el transporte de los portadores, mejorando significativamente la eficiencia energética en el dispositivo. Las CSO con rejillas en la capa activa proporcionan una mejora en la captura de la luz y en el transporte de los portadores de carga. Para este trabajo experimental se utilizó el microscopio electrónico de barrido del CINVESTAV-Mérida del Laboratorio de Nanomateriales.

2.8.5 Análisis elemental EDS (*elemental energy dispersive X-ray análisis*)

Esta técnica proporciona un mapeo general de la muestra mediante el análisis de elementos cercanos a la superficie y estima la proporción elemental en diferentes posiciones. EDS se usa junto con SEM, y consiste en un haz de electrones con una energía de 10 a 20 keV que incide en la superficie de la muestra, haciendo que los rayos X se emitan desde el material. La energía de los rayos X emitidos depende del material de estudio por lo que se puede obtener una imagen de cada elemento en la muestra. Generalmente toma largas horas para adquirir las imágenes, ya que la intensidad de la radiografía es baja. La composición o cantidad de nanopartículas cercanas y en la superficie se pueden estimar utilizando el EDS, siempre que contengan algunos iones de metales pesados. Por ejemplo, las nanopartículas como plata, oro y paladio en la superficie se pueden identificar fácilmente con EDS. Los elementos de bajo número atómico son difíciles de detectar por EDS (Deena Titus, 2019).

2.8.6 Espectrofotometría

Un espectrofotómetro es un instrumento usado en el análisis químico que sirve para medir, en función de la longitud de onda, la relación entre valores de una misma magnitud fotométrica relativos a dos haces de radiaciones y la concentración o reacciones químicas que se miden en una muestra. También se utiliza en laboratorios de química para la cuantificación de sustancias y microorganismos. Hay

varios tipos de espectrofotómetros, que son de absorción atómica, de absorción molecular (que comúnmente se conoce como espectrofotómetro UV-VIS), y no debe ser confundido con un espectrómetro de masa. Este instrumento tiene la capacidad de proyectar un haz de luz monocromática a través de una muestra y medir la cantidad de luz que es absorbida por dicha muestra.

2.8.7 Procesamiento de imágenes

El procesamiento de imágenes por medio de la digitalización es una técnica muy utilizada para procesar imágenes y transformarla en datos por medio de un software especializado. En este estudio se utilizó el software libre Image J con el cual las imágenes tomadas directamente del ocular del microscopio óptico con un celular fueron procesadas para analizar las morfologías de las muestras. La metodología utilizada es la siguiente:



Uso del microscopio óptico para los análisis morfológicos de las capas de PS, P3HT y de la bicapa de P3HT:PCBM.



Captura de imagen en el ocular del microscopio de manera que la imagen se vea perfectamente nítida y clara.



Procesamiento de la imagen tomada con la cámara por medio del programa Image J, que consiste en dimensionar el área de muestreo y generar un acotamiento de 500 nm.

2.9 Técnicas utilizadas en la nanoestructuración de las películas delgadas

Para solventar los requerimientos de demanda de energía mediante el uso de energía fotovoltaica, se han concentrado los esfuerzos para desarrollar tecnologías que permitan mejorar la conversión de energía. Existen diversas técnicas implementadas a lo largo de los años que benefician la absorción de luz en películas delgadas. Estas modificaciones permiten mejorar la absorción óptica además de disminuir el espesor de la capa absorbente activa, lo que a su vez disminuye los costos de producción mediante el uso de significativamente menos materiales. Además, la captura de luz puede mejorar la eficiencia en dispositivos de celdas solares, esto debido a que los dispositivos más delgados ofrecen una mejor recolección de portadores de carga (Battaglia, Hsu, & Söderström, 2012).

Las estrategias empleadas para mejorar la absorción de luz más utilizadas en la industria son la estructura piramidal vertical o invertida, nanobarras, nanocavidades, nanoislas u otras texturas aleatorias. Las nanoestructuras se pueden usar en la superficie frontal de una capa o en su defecto en una celda solar para ofrecer una vía eficiente para acoplar la luz entrante en la capa absorbente y así reducir la reflexión. Por ejemplo, una de las formas en que se captura la luz consiste en una estructura periódica de nanoislas formada en la superficie frontal de la película delgada fabricada usando litografía coloidal. En este diseño, la forma de las nanoislas no solo exhibió una coincidencia gradual del índice de refracción, sino que también mejoró la captura de luz a través de la difracción de la luz incidente en una estructura. Además, si se aplica una metodología que modifique las dimensiones de las estructuras de nanoislas puede ayudar a mejorar aún más el flujo de luz hacia la capa absorbente. Las estructuras de nanoislas contribuyen a la mejora de las densidades de fotocorriente en grandes ángulos de incidencia, en comparación con los recubrimientos antirreflejantes convencionales (Alkaisi, 2019).

En este trabajo se desarrolló una metodología para la formación de nanoestructuras una película de P3HT crecidas sobre un sustrato de vidrio con recubrimiento de ITO. De acuerdo con el estado del arte existen trabajos experimentales en los que se evaluaron los efectos de las modificaciones morfológicas en una película de P3HT. Rahman y col. (Rahman y colaboradores, 2014), obtuvieron una mejora considerable en la absorción óptica de su película de P3HT nanoestructurado:PCBM en comparación con la absorción de la película de polímero convencional sin modificar. Esto se debe al alto contraste en el índice de refracción entre las nanocavidades y su medio activo (P3HT: PCBM). Por lo tanto, el confinamiento en el plano ha ocurrido debido a la reflexión interna total entre el bajo índice de refracción de la nanocavidad y el alto índice de refracción de la capa activa. El alto confinamiento de la luz dentro del material activo aumenta la longitud del camino óptico, lo que aumenta la posibilidad de que los fotones sean absorbidos en el material fotoactivo. Además, la mejora de los fotones absorbidos contribuye directamente a la mejora del 28% de la densidad de la fotocorriente de 10.13 mA/cm² a 13 mA/cm² por la presencia de las nanocavidades.

CAPÍTULO III

3 METODOLOGÍA

Para cumplir nuestro objetivo, se realizaron crecimientos de bicapas de PS:P3HT para la obtención de películas de P3HT nanoestructurado con cavidades mediante la remoción química del PS, posteriormente se caracterizaron sus propiedades ópticas y morfológicas para su aplicación en celdas solares orgánicas.

El diseño experimental consistió en crecer películas de P3HT con nanocavidades, para esto fue necesario el depósito de una capa de PS a distintas concentraciones (1%, 5%, 15%) para posteriormente realizar el crecimiento de la capa de P3HT y finalmente realizar la remoción química del poliestireno y obtener la película de P3HTnc. En la figura 6 tenemos un diagrama que muestra de manera más gráfica la metodología llevada a cabo en este trabajo.

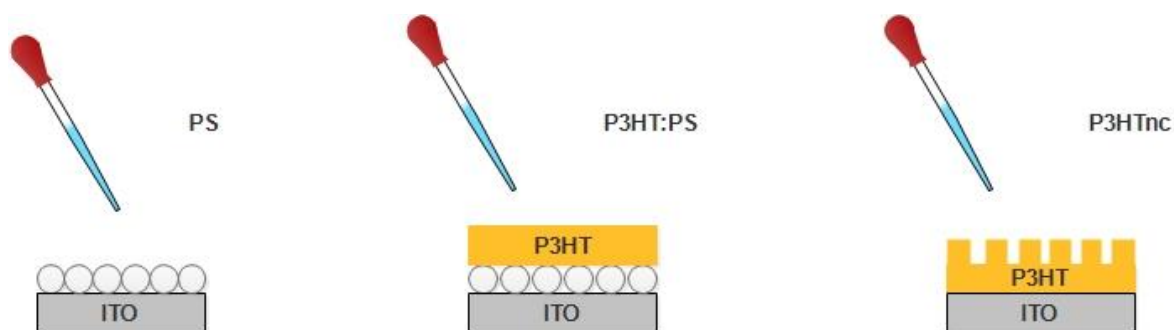


Figura 6 Diseño experimental del crecimiento de las películas de P3HT con nanocavidades.

La metodología presentada a continuación es producto de la optimización de alrededor de 20 experimentos previos que consistieron en la búsqueda de tiempo y velocidad de rotación en el proceso de spin coating, que permitieron sentar las bases de la experimentación en este trabajo y lograr resultados positivos.

3.1 Etapa de previa de experimentación

Antes de la realización de este trabajo experimental se prepararon los sustratos de ITO, las soluciones de PS y P3HT, en este apartado se explican a detalle cada una de estas actividades.

3.1.1 Preparación y limpieza del sustrato ITO

En este experimento se utilizaron los sustratos de vidrio (boro aluminio-silicato) Corning recubiertos con óxido de indio y estaño (ITO) con las siguientes especificaciones: 25 x 25 x 0.7 mm Corning 1737. Debido al tamaño de estos sustratos fue necesario utilizar un lápiz con punta de diamante para cortar a partir de una pieza y obtener 4 sustratos más pequeños 12 x 12 mm, permitiendo así realizar el crecimiento de las películas en un área más pequeña, con la debida precaución evitando que el corte se realizara en la cara que tuviera el recubrimiento de ITO.

El proceso de limpieza se llevó a cabo utilizando la metodología establecida por varios trabajos que se encuentran en la bibliografía de este experimento. El sustrato ITO previamente cortado fue colocado en un matraz de 10 ml al cual se le adicionó detergente, seguidamente se colocó en un equipo de limpieza ultrasónico Branson modelo 1510 (véase figura 7) durante 10 minutos para posteriormente desechar el detergente cerciorándose que no quedaran residuos de detergente, luego se procedió a limpiar el sustrato ahora con acetona usando el mismo intervalo de tiempo, de igual manera que en la primera etapa de limpieza es necesario cerciorarse que no exista residuos de la solución, para finalizar los sustratos son limpiados con isopropanol con la intención de remover las trazas de las soluciones anteriores y secados con aire a presión.



Figura 7 Limpiador Ultrasónico Branson 1510.

3.1.2 Preparación de las soluciones utilizadas en el experimento

Para este trabajo experimental se utilizaron diferentes reactivos con los que se prepararon las soluciones precursoras, a continuación, se describen cada uno de ellos, así como la metodología utilizada para la preparación de cada una de las soluciones.

PS

El poliestireno PS es un material utilizado en las celdas solares orgánicas en conjunto con el P3HT, para este trabajo el PS es removido por técnicas químicas para obtener una película de P3HT con nanocavidades. El poliestireno utilizado en este experimento es el de la marca Polybead® de 100 nm.

P3HT

El P3HT (Poli (3-hexiltiofeno)) es un polímero utilizado en conjunto con el PCBM para el desarrollo de la capa activa, uno de los factores clave para optimizar la

orientación de P3HT en las películas y en la morfología de la capa activa de P3HT: PCBM es el solvente, en este trabajo se utiliza el diclorobenceno. El P3HT utilizado es de la marca Aldrich® con una pureza de 99.995% que funciona como semiconductor tipo n.

En solución, el P3HT exhibe un pico de absorción amplio sin características estructurales, que se asocia con cadenas aisladas en una conformación en espiral. Se pueden obtener capas altamente cristalinas de P3HT mediante la agregación previa de nanofibras en solución, seguido de la deposición de las nanoestructuras agregadas sobre un sustrato, lo que permite el desacoplamiento de la cristalización del proceso de deposición de película. Sin embargo, la fabricación de dispositivos requiere técnicas baratas y rápidas para generar películas homogéneas a gran escala.

La deposición de polímeros conjugados se realiza típicamente a partir de soluciones preparadas usando un buen solvente como el cloroformo a través de diversas técnicas, como el recubrimiento por rotación, el raspado médico, el recubrimiento por inmersión y la impresión por inyección de tinta (Ludwigs S. , 2014). La preparación de la solución de PS se realizó utilizando la metodología mostrada en la figura 8, como parte del diseño experimental se utilizaron 3 concentraciones iniciales de poliestireno, la preparación de las soluciones se formuló de la siguiente manera: i) una proporción de 1:1 (0.25 ml de agua destilada : 0.25 ml de etanol) y ii) una concentración inicial de poliestireno con un diámetro promedio de 100 nm, estas concentraciones fueron 0.037 ml de PS para una concentración inicial del 15 %, 0.0125 ml para una concentración de 5% y finalmente 0.0025 ml para una solución con una concentración de 1%. Para garantizar una concentración homogénea se utilizó un equipo ultrasonicador por 10 minutos.



Figura 8 Metodología utilizada para la preparación de la solución del poliestireno.

3.2 Crecimiento de la película delgada de poliestireno

El crecimiento del poliestireno se realizó en un equipo Spin Coater modelo WS-650-23 (véase figura 9) el cual se programó previo a su operación utilizando las siguientes condiciones:

- Tiempo de operación: 30 segundos
- Velocidad: 1750 rpm
- Aceleración: 600 rpm/s

Con la solución preparada y el equipo programado bajo las condiciones antes establecidas, se coloca el sustrato en el equipo mientras que con una micropipeta se agregan 50 microlitros de la solución de PS para finalmente poner en funcionamiento el spin coater y obtener las películas de poliestireno (figura 10).



Figura 9 WS-650-23 Spin Coater.

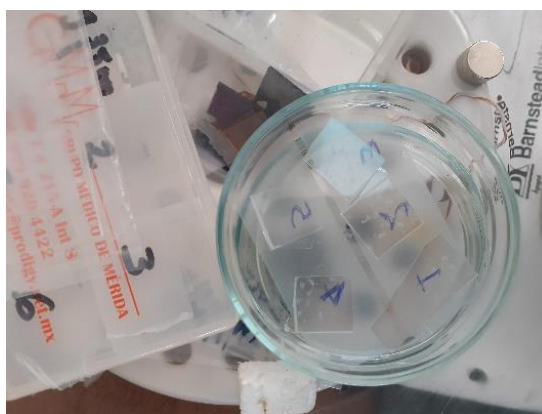


Figura 10 Película de poliestireno crecida por spin coating.

3.3 Crecimiento de la bicapa PS:P3HT y obtención de la película de P3HT nanoestructurado

Para la preparación de la solución se utilizó 10 mg de P3HT de la marca Aldrich® con una pureza de 99.995%, pesados en una balanza digital para mayor precisión. Después se adicionó un 1 ml de 1,2-Diclorobenceno para crear una solución precursora de P3HT, esta solución se coloca en un vaso de precipitados de 5 ml que a su vez se introduce en un vaso de precipitados de mayor tamaño dentro de un baño térmico con glicerina; estos vasos de precipitados son puestos en una parrilla eléctrica a una temperatura de 80°C durante 3 horas o hasta que la viscosidad del P3HT sea apropiada para el depósito de la película tal y como se muestra en la figura 11.

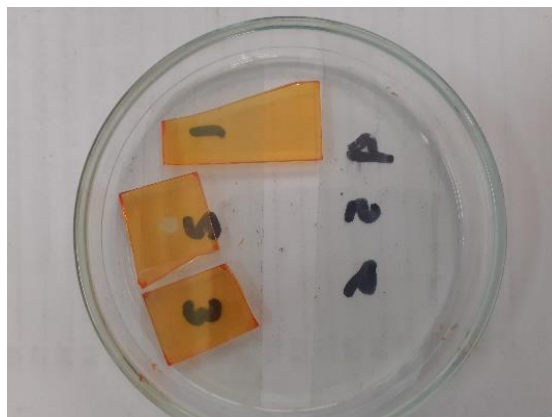


Figura 11 Películas de P3HT crecidas sobre poliestireno.

Una vez obtenida las películas de PS:P3HT como se muestran en la figura 11, fueron colocadas en la mufla para darles un tratamiento térmico durante 10 minutos a una temperatura de 80° C, lo que permite la evaporación del solvente de la película. Posteriormente en la figura 12 se observa que las películas son sumergidas en acetona para después colocar el sonicador durante 10 minutos para remover el PS dando lugar a las nanocavidades en la película de P3HT.



Figura 12 Equipo de sonicación utilizado para la remoción de la capa de poliestireno.

3.4 Caracterización de las capas de PS y películas de PS:P3HT Y P3HT nanoestructurado

La caracterización de las propiedades de las películas de PS, PS:P3HT y P3HTnc se realizó de la siguiente manera; las propiedades ópticas se midieron utilizando un espectrofotómetro Labtron LUS-B10, figura 13, el cual cuenta con un sistema de medición que realizaba automáticamente las curvas de absorbancia y transmitancia. Estos datos obtenidos por el programa luego eran tratados en un software estadístico Origin 2019 en el cual también se realizaron las figuras mostradas en la sección de propiedades ópticas.



Figura 13 Espectrofotómetro Labtron modelo LUS-B10 del laboratorio de FIUADY.

El análisis de las propiedades morfológicas se realizó utilizando el microscopio óptico que se encuentra en el laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería. Una manera de realizar un análisis de las propiedades morfológicas de manera rápida es por medio de la microscopía óptica, esta técnica consiste en capturar una imagen de la muestra presente en la lente, el aumento utilizado para el análisis de este experimento fue de 60 x, estas imágenes fueron procesadas en un software llamado Image J con la finalidad de agregar una escala a las imágenes para realizar el análisis de las propiedades morfológicas.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS

4.1 Propiedades ópticas

En este trabajo se evaluaron las propiedades ópticas de películas delgadas como parte de los objetivos establecidos para la obtención de la película de P3HT con nanocavidades.

4.1.1 Absorbancia de las capas de PS

En la figura 14 se observa la variación de la absorbancia con respecto a la concentración del PS, en el rango de los 200 hasta los 300 nm de la longitud de onda se encuentran los picos máximos de absorbancia de 0.5 unidades para la capa de PS al 15% de concentración inicial.

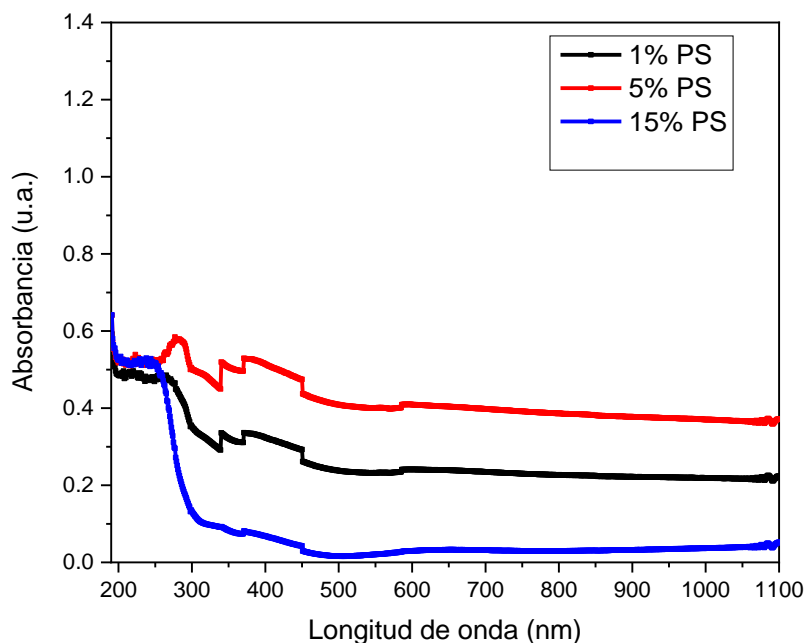


Figura 14 Variación de la absorbancia con respecto a la concentración del PS inicial.

4.1.2 Absorbancia de las capas de PS :P3HT

Las películas de PS:P3HT mostraron un aumento en la absorbancia principalmente en el intervalo de los 400 a los 500 nm de la longitud de onda, mostrando un pico máximo de 0.95 unidades, este pico está asociado a la respuesta óptica del P3HT, de acuerdo a los trabajos de Ge , Khosrow y Tahimi (Ge, 2009) y (Khosrow Rahimi, 2014). Las bicapas de PS:P3HT presentan un pico máximo a los 425 nm y 550 nm de longitud de onda respectivamente; principalmente relacionado con estados intracadena de cadenas P3HT individuales. La película con una concentración inicial de 5% PS presentó un ligero desplazamiento del máximo del pico a los 500 nm, así como un considerable ensanchamiento de la absorción óptica.

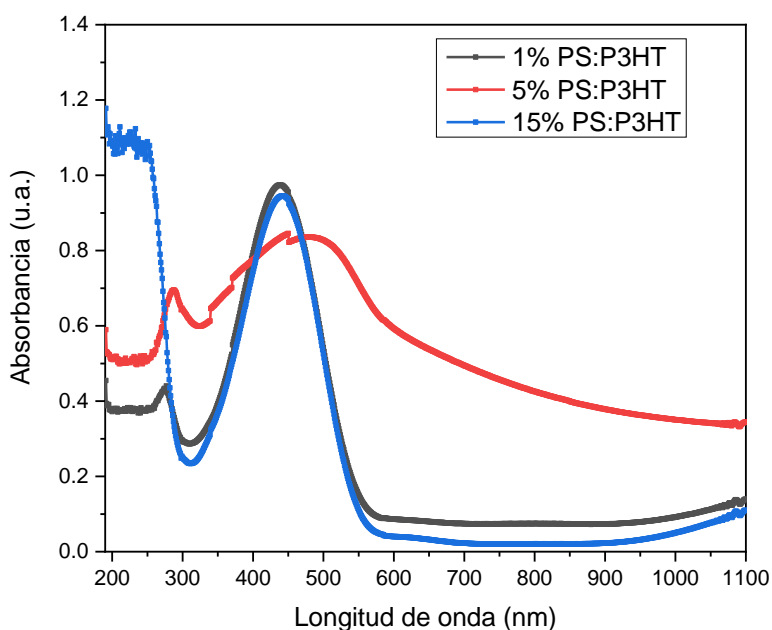


Figura 15 Variación de la absorbancia de las bicapas PS:P3HT con respecto a la concentración del PS inicial.

4.1.3 Absorbancia y transmitancias de la película de P3HT con nanocavidades

En la figura 16 se presentan las curvas de absorbancias de la película de P3HT luego de la remoción química del PS. Como se discutirá en la sección de morfología la formación de las cavidades benefició considerablemente el aumento de la absorbancia en las tres configuraciones. Además de observar un aumento en la absorbancia en el intervalo de los 250 nm a 300 nm, aparece un pico que en la película de P3HTnc (1%PS) no estaba presente en la bicapa. De acuerdo con el trabajo de Ludwigs (Ludwigs K. T., 2014), la nanoestructuración de P3HT probablemente se obtiene antes de la eliminación de PS. Sin embargo, la estructura se mejora después de la eliminación selectiva de PS, especialmente en el caso de las estructuras de nanoislas; revelando que el PS forma una capa delgada en la interfaz P3HT / aire y que los polímeros no solo se segregan en el plano del sustrato sino también en la dirección vertical.

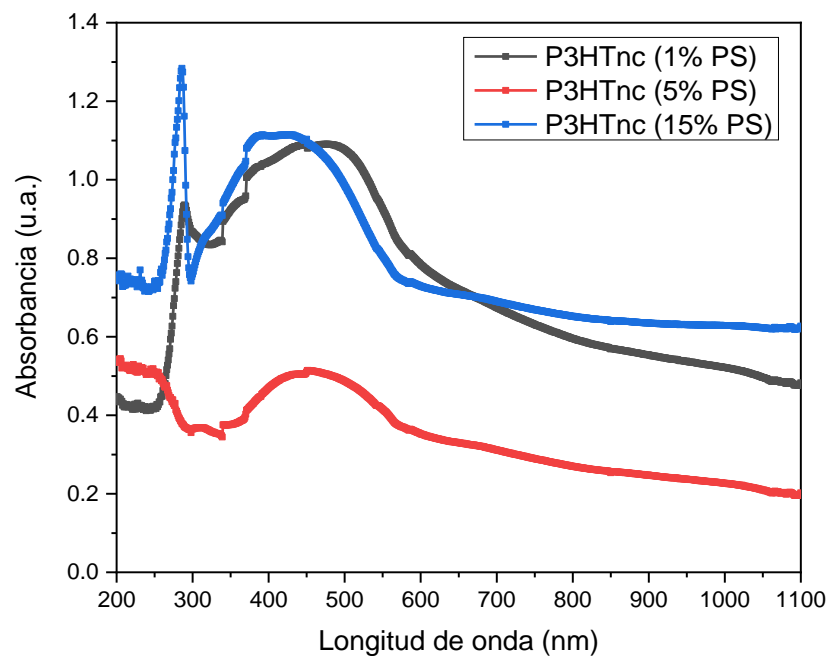


Figura 16 Variación de la absorbancia para películas P3HTnc con respecto a la concentración de la bicapa de PS.

Las muestras con mayores absorbancias ópticas en el rango de interés para CSO fueron las películas que tenían una concentración de 1% y 15% de PS; en ambas ocurre un ensanchamiento de la absorción óptica en la región de 350 a 550 nm de

longitud de onda, como se observa con mejor detalle en las figuras 17a y 17c. En la figura 17b tenemos un caso particular en el que para la película nanoestructurada de P3HT no existe mejora de la absorción óptica, donde incluso la bicapa de PS:P3HT obtuvo mejores resultados. Este experimento se sugiere que se repita.

A pesar de las diferencias de concentraciones de 1% y 15%, el efecto de la mejora de la absorbancia a partir de la remoción del PS es similar en ambas películas. La formación de las nanocavidades son las responsables de la mejora de la absorbancia, como se discutirá más adelante en la discusión de los resultados de la morfología. Estos resultados están en correspondencia con reportes similares de la literatura donde Varun y colaboradores, demostraron que la nanoestructuración de P3HT puede ser beneficioso en celdas solares orgánicas porque la cadena P3HT puede reorganizarse debido a la nanoconfinación (Varun Vohra M. C.-Q., 2012) y (Varun Vohra O. N., 2014). Este efecto positivo se refleja en el crecimiento de la película de P3HT con nanocavidades.

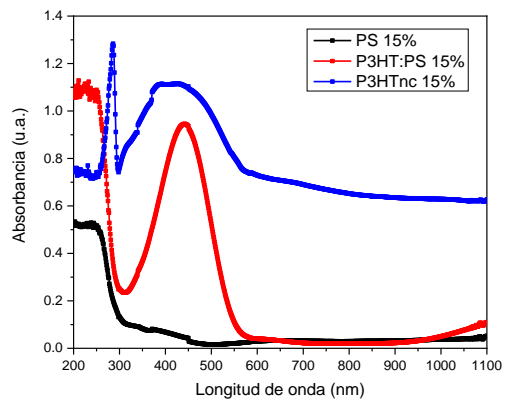
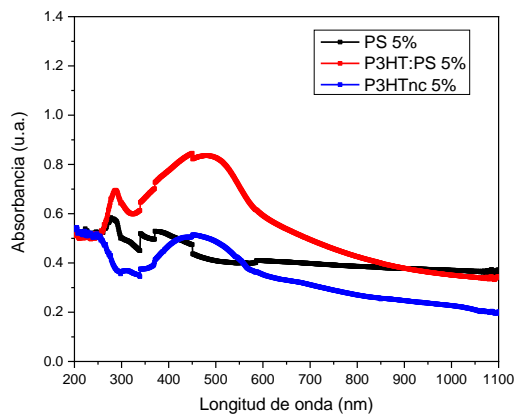
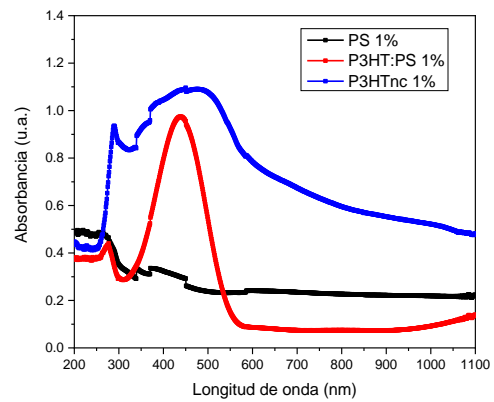


Figura 17 Comparativa de la absorbancia de las películas de PS, bicapa PS:P3HT y P3HT nanoestructurado a) PS inicial 1%, b) PS inicial 5% y c) PS inicial 15%.

4.2 Análisis de las propiedades morfológicas

Generalmente al presentar resultados relacionados a las propiedades morfológicas de películas, se presentan primero las imágenes SEM, sin embargo en este trabajo experimental por cuestiones de disponibilidad de laboratorio y aspectos de logística, primero se realizó el análisis morfológico por medio de microscopía óptica para posteriormente hacer un análisis SEM y EDS.

En la imagen de microscopía óptica para la bicapa de PS:P3HT al 1%, véase figura 18, se observa que hay un número menor de esferas de PS y con menor diámetro localizadas en zonas aleatorias, se destaca en la parte inferior derecha una isla con un tamaño mayor al promedio.



Figura 18 Imagen de microscopía óptica de la película de 15% PS:P3HT.

La figura 19 muestra la imagen de la película final del P3HT preparada a partir de 15% PS. Se observa que la alta concentración del PS inhibió la formación de las nanocavidades, este fenómeno es producido por el espesor de la capa de PS, que es mayor que la capa de P3HT, por lo tanto el PS no se remueve en su totalidad siendo los resultados para esta configuración no satisfactorios.



Figura 19 Imagen de microscopía óptica de la película de P3HTnc, preparada a partir de 15% de PS.

Debido a los resultados anteriores en los que no se logró obtener nanocavidades en la película de P3HT, se procedió a reducir la concentración del PS de un 15 % a un 5%. En la figura 20 la bicapa de PS:P3HT observamos que existe un crecimiento no homogéneo del P3HT sobre la capa de PS.

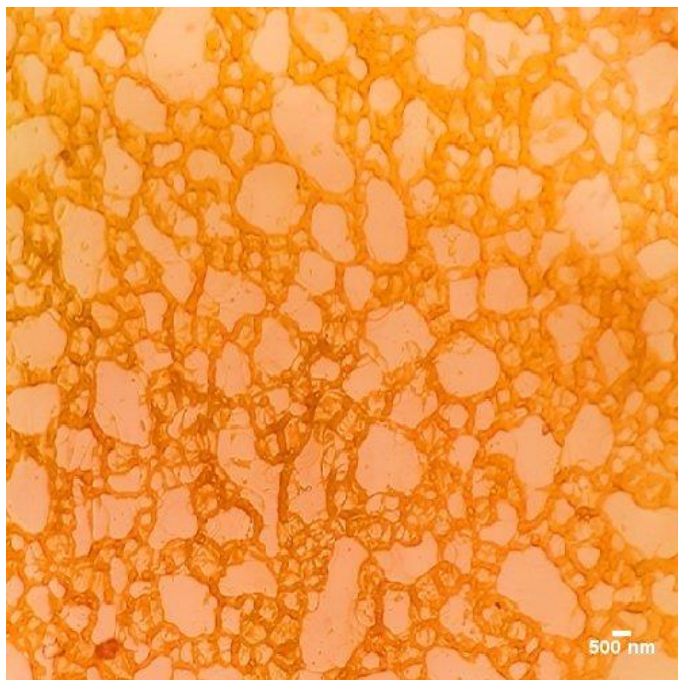


Figura 20 Imagen de microscopía óptica de las películas de 5% PS:P3HT.

En el proceso de obtención de las cavidades hubo pérdida de material como se puede observar en la figura 21, regiones de la película de P3HT se eliminaron producto de la remoción del PS. La acetona no remueve el P3HT, pero al estar este depositado sobre el PS también fue removido inintencionalmente. Por lo tanto, al no obtener las cavidades deseadas en la película de P3HT se decidió reducir aún más la concentración de la capa inicial de PS de un 5% a 1%.



Figura 21 Imagen de microscopía óptica de las películas de P3HTnc preparadas a partir de 5% de PS.

La figura 22 muestra la película de P3HT depositada sobre la capa de 1% PS mediante la técnica de spin coating teniendo como resultados una película homogénea de P3HT con algunas nanoislas. Esta película mostró resultados sobresalientes en lo que respecta las propiedades ópticas vistas anteriormente en la sección 4.1.3 y en sus propiedades morfológicas como se observa en la figura 22.

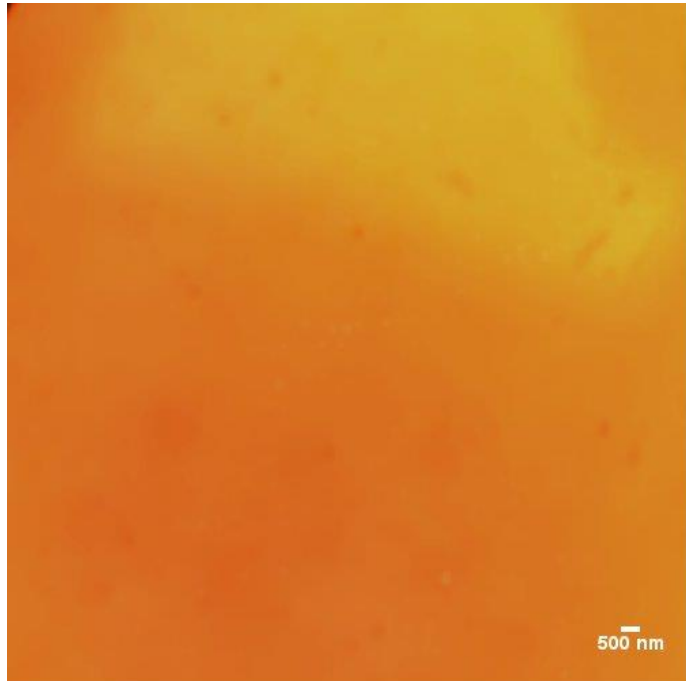


Figura 22 Imagen de microscopía óptica con aumento 60X de la bicapa 1% PS:P3HT.

En la figura 23 se muestra la película posterior al proceso de remoción química del 1% PS. Se observa la formación de cavidades de cientos de nanómetros producto de la remoción del PS. El crecimiento fue homogéneo quedando una gran área del sustrato cubierto por el P3HT; es importante destacar que lograr una alta cobertura del sustrato es imprescindible para la utilización de esta metodología en CSO. De igual manera, el efecto de los clústeres es un factor muy importante debido que al aglomerarse varias esferas de PS estas aumentarán el tamaño de las nanocavidades.



Figura 23 Imagen de microscopía óptica de las películas de P3HTnc preparadas a partir de 1% PS.

De acuerdo con la comparativa realizadas antes y después de la remoción del PS podemos concluir que la nula formación de nanocavidades se debió a los siguientes factores: i) las altas concentraciones del poliestireno en la bicapa, ii) pérdidas de material en el proceso de remoción química, en este proceso la capa de P3HT se depositó sobre la capa de poliestireno, y esta última capa al ser removida permite que parte de la capa crecida sobre esta también se pierda en este proceso. Mientras que la película con una menor concentración de PS permite la obtención de una película de P3HT con nanocavidades distribuidas de manera aleatoria a lo largo del sustrato.

En la figura 24a se presentan las imágenes SEM de la película de P3HTnc obtenidas a partir de la capa de 1% PS. Se observan pequeñas cavidades en secciones aleatorias a lo largo de la película producto de la remoción química del PS, estos resultados corroboran los resultados observados en la figura 23 de las propiedades morfológicas. De igual manera existe una cavidad con forma irregular en la zona

media de la figura, si bien no están definida como las mencionadas anteriormente su cobertura es mucho mayor; por su parte la fracción del P3HT creció de forma regular sobre el sustrato como podemos observar en la figura 24b en la cual se realizó una ampliación para analizar de manera más detallada. En la imagen bidimensional del SEM se observa una aparente forma de hojuelas depositadas en forma aleatoria con un tamaño de cientos de nanómetros.

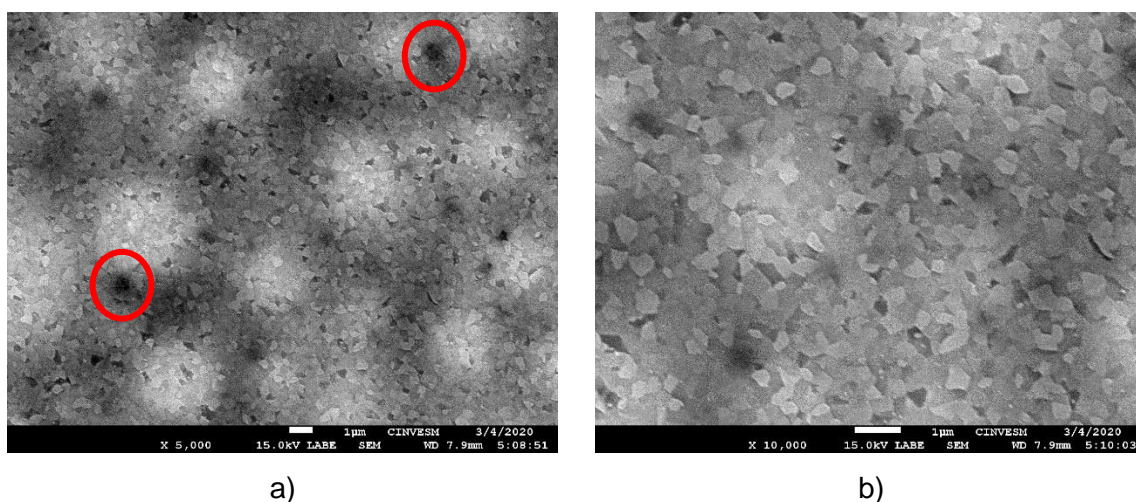


Figura 24 Imagen SEM de la película de P3HTnc (1% PS) con un aumento de a) X 5000 b) X 10000.

A partir de las imágenes SEM, se realizó la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) a una cavidad y a una región que se observa continua de la muestra con P3HT, con la finalidad de analizar cuáles son los elementos presentes en éstas. En la figura 25 se muestra la región de la cavidad en la imagen SEM, y el espectro de EDS correspondiente. Podemos observar que los elementos con mayor presencia son el indio y estaño, materiales provenientes del ITO, además de contar con una alta presencia de silicio, aluminio y otros elementos asociados al sustrato de vidrio. De igual manera se destaca la presencia de otros elementos como el azufre, níquel y magnesio. El material orgánico de la película es representado por el pico de carbono.

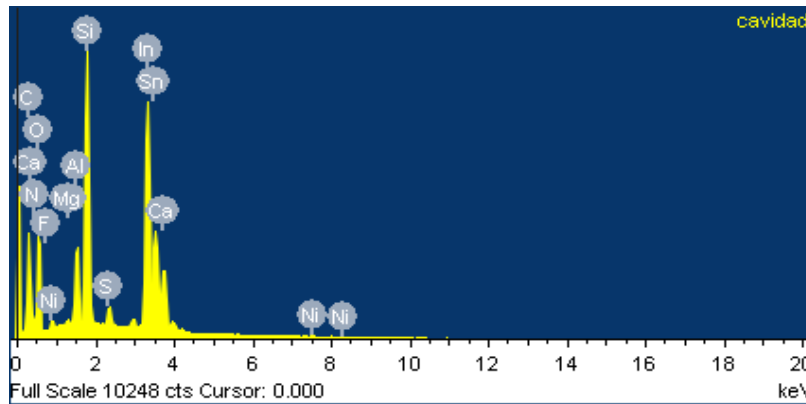
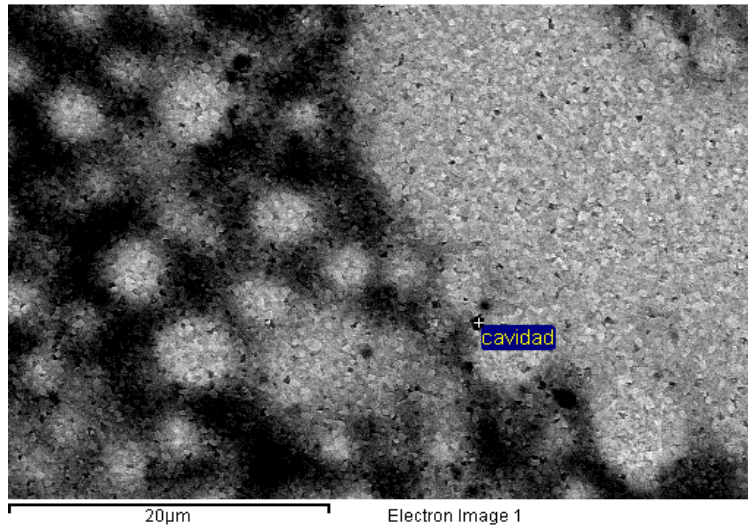


Figura 25 Análisis EDS de una de las cavidades de la película P3HTnc (1% PS).

El análisis EDS de la región continua de las películas de P3HTnc (1% PS) se presenta en la figura 26, puede observarse que el ordenamiento de los picos es similar en ambas zonas, si bien la intensidad del pico correspondiente al carbono es mayor en la zona continua que en la de la cavidad, lo cual es una evidencia de la formación de las cavidades por la remoción química de poliestireno. Las concentraciones de silicio, indio y estaño se mantienen, destacando el aumento del pico de boro, que también es uno de los materiales del sustrato.

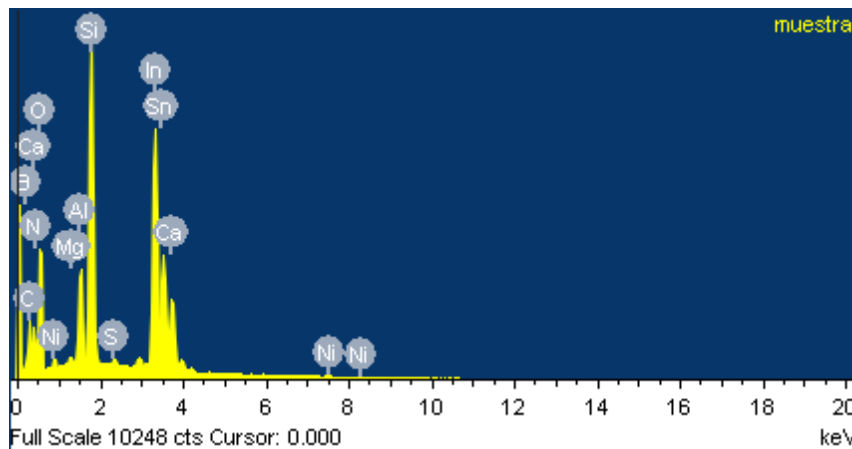
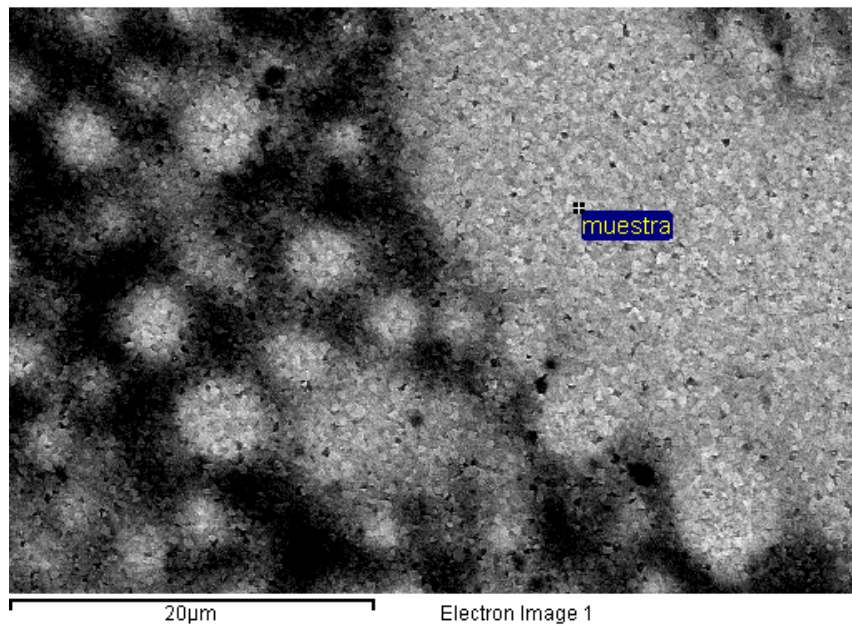


Figura 26 Análisis EDS de una de la zona continua con P3HT de la película con nanocavidades (1% PS).

En la Tabla 2 se muestran los resultados cuantitativos del porcentaje de los elementos obtenidos del análisis de EDS para cada zona de la película P3HTnc (1% PS). Se destaca en negritas los valores asociados al carbono, para la zona continua de la muestra aumenta al doble en % atómico (30%) respecto del valor obtenido de 15% para la cavidad, evidenciándose de esta manera la remoción de P3HT como consecuencia de la disolución con acetona del PS.

Tabla 2 Resultados cuantitativos del porcentaje de los elementos obtenidos del análisis de EDS.

Cavidad			Muestra		
Elemento	%Peso	%Atómico	Elemento	%Peso	%Atómico
C K	6.74	14.97	C K	14.42	30.40
N K	4.15	7.90	N K	6.41	11.58
O K	25.67	42.81	O K	20.90	33.09
B K	3.37	8.32	F K	1.60	2.14
Mg K	0.25	0.27	Mg K	0.19	0.20
Al K	3.04	3.01	Al K	2.56	2.40
Si K	11.76	11.17	Si K	10.14	9.14
S K	0.20	0.17	S K	0.90	0.71
Ca K	2.21	1.47	Ca K	2.11	1.33
Ni K	0.24	0.11	Ni K	0.16	0.07
In L	38.30	8.90	In L	37.41	8.25
Sn L	4.07	0.92	Sn L	3.21	0.68
Totales	100.00		Totales	100.00	

4.3 Estimación de la densidad de fotocorriente teórica de la película de P3HTnc

Como parte de los objetivos específicos de este trabajo se realizó un cálculo teórico de la densidad de fotocorriente que presentaría la bicapa de P3HTnc:PCBM a partir de la absorbancia óptica, pensando que está tendría una aplicación en una celda solar orgánica. Para este cálculo se realizó el crecimiento de la capa de PCBM sobre la película de P3HTnc (1% PS) que presentó las mejores propiedades ópticas. La

densidad de fotocorriente teórica máxima se calculó a partir de la metodología desarrollada por Mendez-Gamboa y colaboradores (J.A. Mendez-Gamboa, 2016):

$$(J_{PH})_{max} = e \int_{E_{TCO}}^{E_g} \frac{I_S(h\nu)A(h\nu)}{h\nu} d(h\nu) \quad (5)$$

Donde J_{PH} es la densidad de fotocorriente máxima, e es la carga del electrón, I_S es el valor estándar aire masa AM1.5G, A es la absorbancia de la bicapa, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el band gap de la capa activa, E_{TCO} es el band gap del sustrato ITO. Este cálculo considera que todos los fotones absorbidos generan fotocorrientes pero sabemos que existen varios mecanismos de pérdida que no hemos considerado para las OSC, siendo los principales las desalineaciones de los niveles de energía, baja captura y absorción de luz, pequeñas longitudes de difusión de los excitones, recombinación de excitones no radiativos y baja movilidad de los portadores (Yongbo Yuan, 2011).

En la figura 27 se muestra la curva de absorbancia de la bicapa P3HTnc:PCBM, para la que se empleó la capa de 1% PS.

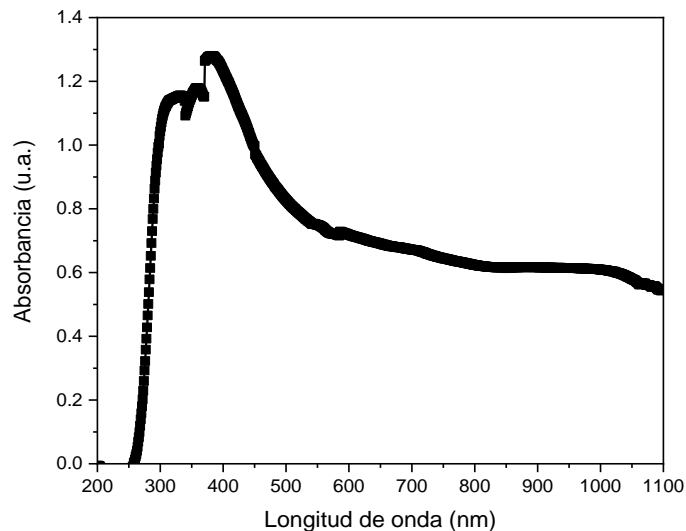


Figura 27 Absorbancia de la bicapa P3HTnc:PCBM.

Para evaluar J_{PH} , los valores de E_g para las películas se determinaron a partir de los espectros ópticos utilizando el formalismo de Tauc. De acuerdo con la literatura un valor de band gap óptimo para P3HT:PCBM es de alrededor de 2.0 eV.

En la figura 28a se observa la curva de transmitancia de la bicapa de P3HTnc:PCBM. A partir de la ecuación de Tauc (ecuación 4) se calculó el coeficiente de absorción en función de la energía para posteriormente obtener los valores de band gap de la bicapa P3HTnc:PCBM, como se muestra en la figura 28b dando como resultado un band gap de 2.4 eV.

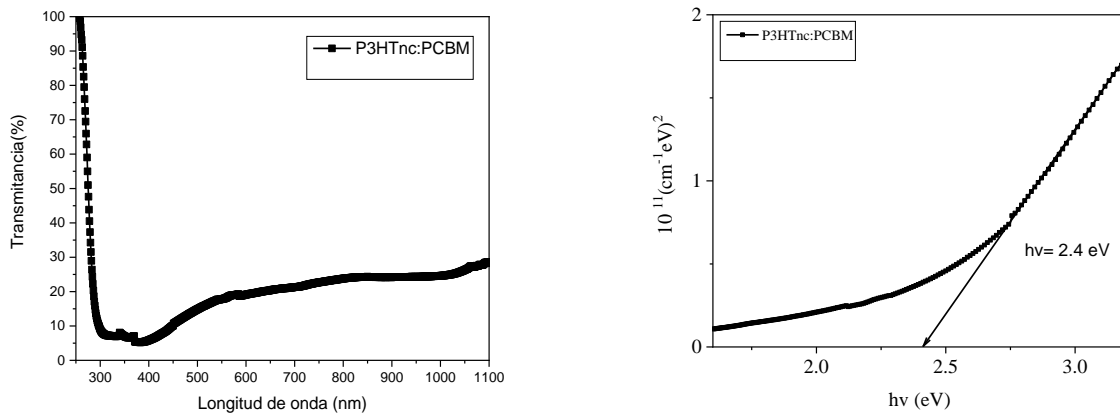


Figura 28 a) Variación de la transmitancia en las películas de P3HT con nanocavidades y b) coeficiente de absorción en función de la energía para la obtención de los valores del band gap para películas de P3HTnc:PCBM.

Aplicando la ecuación 5 calculamos la densidad de fotocorriente usando los parámetros de la bicapa P3HTnc:PCBM, ver Tabla 3. Observamos que para la bicapa elaborada en este trabajo se obtiene una densidad de fotocorriente teórica máxima de 7.39 mA/cm^2 , superior a los resultados reportados por Matias y colaboradores (Matias Velazquez, 2019) para P3HT:PCBM y P3HT:PCBM:PS, esta última con cavidades obtenidas a partir de la remoción térmica de PS, para la que

se obtuvieron 1.25 y 4.39 mA/cm² respectivamente. Por lo que podemos concluir que la metodología desarrollada en este trabajo nos permite la obtención de morfologías de cavidades en P3HT que al realizar el crecimiento de PCBM mejora las fotocorrientes teóricas máximas en un 68% respecto de las obtenidas por remoción térmica del PS.

Tabla 3 Band gap y densidad de fotocorriente teórica de las bicapas de P3HTnc:PCBM comparadas con reporte de Matias Velazquez ycol.

Proyecto	Capa activa	E_g (eV)	J_{PH} (mA/cm²)
(Matias Velazquez, 2019)	2:1 P3HT:PCBM	1.93	1.25
	2:1:3 P3HT:PCBM:PS	2.33	4.39
Nuestro mejor resultado	P3HTnc:PCBM	2.4	7.39

La metodología presentada en este trabajo que consiste en el crecimiento previo de una película de P3HT en una capa de PS que posteriormente es removida químicamente para dar lugar a la formación de cavidades en la película de P3HT es un método simple y efectivo para aumentar la absorbancia óptica a través del aumento de la dispersión de la luz en estas cavidades, repercutiendo en la cantidad de energía que puede ser recolectada en una celda solar orgánica basada en estos materiales.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSIONES

Se implementó una nueva metodología para la obtención de películas delgadas de P3HT con nanocavidades a partir de la remoción química del PS en bicapas PS:P3HT para diferentes concentraciones de PS. La concentración de PS es primordial para la formación posterior de las nanocavidades, una alta concentración (5% y 15%) inhiben la formación de cavidades en la película de P3HT, siendo en nuestro trabajo la concentración de 1% idónea para la obtención de una película de P3HTnc.

Las imágenes de microscopía óptica y de SEM mostraron la formación de las nanocavidades a lo largo de la película de P3HT de manera detallada. Los análisis EDS corroboraron a través de la pérdida de carbono en las cavidades (6%) en comparación a la zona continua de P3HT (14%) la formación de las nanocavidades.

La formación de nanocavidades en el P3HT tiene beneficios importantes en la absorción óptica debido al confinamiento de la luz en estas nanocavidades. El alto confinamiento de la luz dentro del material activo aumenta la longitud del camino óptico, lo que aumenta la posibilidad de que los fotones sean absorbidos en una bicapa de P3HT: PCBM, y por lo tanto genera un aumento en la densidad de fotocorriente teórica máxima.

La metodología desarrollada en este trabajo nos permite la obtención de cavidades en el P3HT que al realizar el crecimiento de PCBM mejora las fotocorrientes teóricas máximas en un 68% respecto de las obtenidas por remoción térmica del PS (Matias Velazquez, 2019).

6 RECOMENDACIONES

Los objetivos de este trabajo se cumplieron de acuerdo con lo establecido; sin embargo, se enumeran las posibles ideas futuras que podrían complementar a esta investigación:

- La repetición de la serie de películas con una concentración inicial de 5% de PS, porque se obtuvieron resultados anómalos en la absorbancia de estas muestras.
- En este trabajo se desarrolló una metodología para el crecimiento de una bicapa de P3HTnc:PCBM, por lo que sería recomendable incorporar esta bicapa como capa activa en una celda solar orgánica y estudiar su desempeño y compararlo con el cálculo teórico de las fotocorrientes de este trabajo.
- El uso de otras técnicas como la microscopia de fuerza atómica para analizar la formación de nanocavidades en la película como complemento en el análisis morfológico.

7 REFERENCIAS

1. Abramowitz M, D. M. (2007). Introduction to Microscopy. *Molecular Expressions*.
2. Alkaisi, A. P. (2019). Nanostructures for Light Trapping in Thin Film Solar Cells. *Micromachines*.
3. Augustin McEvoy, T. M. (2013). *Solar Cells. Materials, Manufacture and Operation* (Segunda ed.). Oxford: Academic Press.
4. Battaglia, C., Hsu, C.-M., & Söderström, K. (2012). Light trapping in solar cells: Can periodic beat random? *ACS Nano*, 2790–2797.
5. Canto, D. A. (2015). *Estudio del efecto de la concentracion de fullerenos en la estructura P3HT-PCBM para aplicaciones en celdas solares orgánicas*. Merida.
6. Chen, S. E. (2010). Optical Absorption Enhancement in Silicon Nanoholes Arrays for Solar Photovoltaics. *Nano Lett*, 1012-1015. doi:10.1021/nl904187m
7. Choy, W. C. (2013). Organic Solar Cells. *Green Energy and Technology*. doi:10.1007/978-1-4471-4823-4_2,
8. Cody, E. Y. (1982). Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(2), 300-305. doi: 10.1109/T-ED.1982.20700
9. D. M. A. Rahman, M. F. (2014). Nanohole design for high performance polymer solar cell. *Numerical Simulation of Optoelectronic Devices*, Numerical Simulation of Optoelectronic Devices. doi:10.1109/NUSOD.2014.6935354
10. Dang M. T, H. L. (2011). P3HT: PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. *Advanced Materials*, 3597-3602.
11. Deena Titus, E. J. (2019). Nanoparticle characterization techniques. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, 303-319.
12. Ge, W. (2009). An overview on P3HT:PCBM, the most efficient organic solar cell material so far. *Solid State Physics II*.
13. Hadziioannou, G. a. (2000). *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering*. Germany: Wiley-VCH.
14. Hummelen, J. C. (1995). Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, 60(3), 532–538. doi:doi.org/10.1021/jo00108a012

15. IEA. (2019). *IEA: World Energy Outlook 2019*. Obtenido de <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
16. J.A. Mendez-Gamboa, R. C.-R.-Q.-E.-A. (2016). A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides for solar cells using photonic flux density. *Thin Solid Films*, 599, 14-18.
17. July T. Bell, G. T. (2014). Improved charge transport in P3HT:PCBM bulk heterojunction PV cell under ambient environment. *Physica B*(437), 63-66.
18. Kallmann, H. a. (1959). *Photovoltaic Effect in Organic Crystals*.
19. Khosrow Rahimi, I. B. (2014). Light absorption of poly(3-hexylthiophene) single crystals. *Royal Society of Chemistry*, 4, 11121–11123. doi:DOI: 10.1039/c3ra47064d
20. Ludwigs, K. T. (2014). Morphology of P3HT in Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties. *Adv Polym Sci*(265), 39-82. doi:DOI: 10.1007/12_2014_288
21. Ludwigs, S. (2014). *P3HT Revisited from Molecular Scale to Solar Cells Devices*. Springer.
22. Matias Velazquez, A. A.-R.-G. (2019). Optical absorption enhancement of P3HT:PCBM films through nanocavities using polystyrene as a template. *Material Letters*(245), 65-67. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.106P>
23. Mendez-Gamboa, J. R.-R. (2017). Study of ZnS/CdS structures for solar cells applications. *Optik*, 95-100. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.09.002>
24. P, W. (2009). *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*. Weinheim: Wiley-VCH.
25. Tauc, J. R. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*, 627-637.
26. Tress, W. (2014). *Organic Solar Cells- Theory, Experiment and Device Simulation*. USA: Springer International.
27. Varun Vohra, M. C.-Q. (2012). Organic solar cells based on nanoporous P3HT obtained from self-assembled. *Journal of Material Chemistry*, 22, 20017–20025. doi:10.1039/c2jm32639f
28. Varun Vohra, O. N. (2014). Nanostructured poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) films with tunable dimensions through self-assembly with polystyrene. *Polymer* 55, 2213-2219.

29. Y.-S. Cheng, C. G. (2014). Efficiency improvement of organic solar cells with imprint of nanostructures by capillary force lithography. *Solar Energy Materials & Solar Cells*(120), 566–571.
30. Yongbo Yuan, T. J. (2011). Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers. *Nature Materials*.