



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN OPTICA, A.C.

**“CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y  
MORFOLÓGICA DE CELDAS SOLARES  
ORGÁNICAS BASADAS EN PTB7-Th:  
PC<sub>71</sub>BM”**



**Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Óptica)**

***Presenta: Andrés Felipe Plaza Martínez***

*Asesor:*

*Dr. José Luis Maldonado Rivera*

***León · Guanajuato · México***

***Diciembre 2021***

*A mis padres y hermano*

*“Lo conocido es finito; lo desconocido infinito. Intelectualmente nos encontramos en una isla diminuta en medio del océano infinito de lo inexplicable. El cometido de cada generación es ganar un poco más de tierra”.*

*Tomas Henry Huxley*

# Agradecimientos

A toda mi familia y muy especialmente...

A mis padres y a mi hermano por el apoyo constante e incondicional durante todo mi proceso de formación, no solo como profesional sino también personal. Gracias por ser una luz en mi camino y por impulsarme a buscar mis sueños.

A mi director, el Dr. José Luis Maldonado Rivera por alentarme continuamente a entrar en mundo de la investigación científica y por guiarme en el desarrollo del presente trabajo de grado. También al grupo de propiedades óptica de la materia (GPOM) por el apoyo personal y humano que nunca me fue negado para desarrollarme integralmente como profesional.

Un agradecimiento especial a mis compañeros, especialmente a Wilson Bernal Pinilla, Diana Montoya Montoya y Alvaro Guerra Him por el apoyo e inagotables anécdotas y a mis amigos que desde cualquier plano siempre me han prestado su apoyo incondicional, especialmente en momentos difíciles.

Quiero agradecer de manera muy especial al centro de investigaciones en óptica por permitirme realizar mi posgrado en sus instalaciones y a todo el grupo de investigadores y profesores que me guiaron en la formación. Finalmente quiero agradecer a CONACYT por la beca de maestría la cual fue de vital importancia para mi estadía en este México.

## Resumen

En el presente trabajo se fabricaron celdas solares orgánicas (OSCs) basadas en PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, PTB7-Th es un polímero donador y PC<sub>71</sub>BM es un aceptor fullerénico, bajo condiciones atmosféricas ambientales y mediante la técnica de spin coating. La arquitectura utilizada para los dispositivos fue: *vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM*. Mediante la utilización de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia de Túnel de Barrido (STM) se analizó la morfología de las películas depositadas y de la capa activa respectivamente. Las OSCs alcanzaron un promedio de eficiencia de conversión del 7.0% y un máximo de 7.3%. El análisis eléctrico de los dispositivos por medio de la aplicación del modelo de diodo simple y la espectroscopia de impedancia (IS), determinó unos valores bajos de la resistencia de recombinación  $R_1$ , los cuales explican el relativo bajo valor de factor de llenado ( $FF$ ) de las OSCs ( $\approx 0.5$ ), esto puede deberse a problemas en la interfaz e incluso a la estabilidad intrínseca de la capa activa (PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM).

## Abstract

In the current work Organic Solar Cells (OSCs) were fabricated based on PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, PTB7-Th is an donor polymer and PC<sub>71</sub>BM is an fullerenic acceptor, under environmental atmospheric conditions and by means of the spin coating technic. The used architecture for the devices was: glass/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM. By means of the usage of Atomic Force of Microscopy (AFM) and Scanning Tunneling Microscopy (STM) it was analyzed the morphology of the deposited films and the active layer respectively. The OSCs reached an efficiency conversion average of 7.0% and a maximum of 7.3%. The electric analysis of the devices by means of the application of the simple diode model and the impedance spectroscopy (IS), has determined low resistance values of recombination  $R_1$ , which explain the relative low value of the filling factor ( $FF$ ) of the OSCs ( $\approx 0.5$ ), this must be due to interface problems and even to intrinsic stability of the active layer (PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM).

# Contenido

Agradecimientos	2
Resumen	4
INTRODUCCIÓN	10
1.1 Objetivos	13
Objetivo general	13
Objetivos específicos	13
1.2 Metas	14
CELDAS SOLARES ORGÁNICAS	15
2.1 Semiconductores orgánicos	16
2.2 Arquitectura de una OSC	18
2.3 Funcionamiento de una OSC	22
2.4 Deposito de las películas de una OSC	24
2.5 Caracterización de la OSC	27
2.6 Técnicas de caracterización complementarias	30
2.6.1 Espectroscopia de Impedancia (IS)	30
2.6.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	33
2.6.3 Microscopia de Túnel de Barrido (STM)	35
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 Materiales	37
3.2 Fabricación de las OSCs	38
3.3 Caracterización de las OSCs	40
3.3.1 Caracterización eléctrica	40
3.3.2 Caracterización morfológica	40
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	42
4.1 Caracterización eléctrica	42
4.2 Caracterización morfológica	47
Conclusiones	51
Recomendaciones para investigaciones futuras	52
Referencias	53

# Índice de figuras

Figura 1.1: Aumento del consumo de energía mundial desde 1991 hasta el 2020 [3].....	10
Figura 1.2: Mejores eficiencias en celdas solares desde 1976 hasta 2021 [14].....	12
Figura 2.1: Esquema de la estructura básica de una celda solar orgánica. ....	15
Figura 2.2 Representación gráfica de los enlaces $\pi$ y $\sigma$ de los semiconductores orgánicos [22].....	15
Figura 2.3: Esquema de equivalencia energética entre el semiconductor orgánico e inorgánico [26]. ....	17
Figura 2.4: Diagrama esquemático de una celda solar orgánica bajo arquitectura BHJ, basado en referencia [28]. ....	19
Figura 2.5: OSC a) configuración directa y b) configuración inversa. ....	21
Figura 2.6: Estructura química de dos de los materiales usado como HTL (PEDOT:PSS) y ETL (PFN).....	22
Figura 2.7: Esquema de funcionamiento de una OSC, basado en referencia [40]. ....	24
Figura 2.9: Equivalencia de una celda solar a un generador de corriente en paralelo a un diodo resistivo [43]. ....	27
Figura 2.10: Circuito equivalente usado en los modelos de celdas solares [44]. ....	28
Figura 2.11: Curva J-V de una celda solar, se muestra los principales parámetros eléctricos [44]. ....	29
Figura 2.12 Diagrama de impedancia en el plano haciendo uso de coordenadas rectangulares y polares [50]. ....	31
Figura 2.13 Diagrama de Nyquist [50]. ....	32
Figura 2.13: Circuito equivalente usado en el presente trabajo. ....	33
Figura 2.14: Ejemplo de un modelo de AFM [55]. ....	34
Figura 2.15: Modos de operación: a. Modo contacto, b. Modo de no contacto, c. Modo tapping. ....	34
Figura 2.16: Esquema de funcionamiento de STM operando a corriente constante [57]. .	35
Figura 2.17: Representación esquemática de la interfaz líquido/ sólido en la STM [65]. ...	36
Figura 3.1: Estructura química de los polímeros y fullerenos usados en el presente trabajo. ....	38
Figura 4.1: Curva J-V de las OSC con estructura vidrio(sustrato)/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM /PFN/FM. ....	43
Figura 4.2: Curvas J-V bajo condiciones de iluminación. ....	44

Figura 4.3: a) Medidas de espectroscopia de impedancia en las celdas de PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM para diferentes voltajes con sus respectivos ajustes (rojo). b) circuito equivalente utilizado para los ajustes de IS. .... 46

Figura 4.4: De izquierda a derecha imágenes de AFM de morfología, espesor y escalón de una película PEDOT:PSS..... 47

Figura 4.5: De izquierda a derecha imágenes de AFM de morfología, espesor y escalón de PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM. .... 48

Figura 4.6: De izquierda a derecha imágenes de AFM de morfología, espesor y escalón de una película de PFN. .... 48

Figura 4.7: imágenes de STM (Izquierda) HOPG a una escala de 3.13 nm × 3.13 nm. (Centro) Monocapa de PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, escala de 60 nm × 60 nm, (Derecha) Monocapa de de PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, escala de 6.09 nm × 6.09 nm, ..... 49



## Índice de Tablas

*Tabla 4.1 Parámetros fotovoltaicos de las OSC con estructura: vidrio(sustrato)/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM.....41*

*Tabla 4.2 Parámetros fotovoltaicos obtenidos haciendo uso del modelo de diodo simple bajo condiciones de iluminación.....42*

*Tabla 4.3 Parámetros fotovoltaicos obtenidos haciendo uso del modelo de diodo simple bajo condiciones de iluminación.....44*

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

El sistema eléctrico de energía es fundamental para el desarrollo socioeconómico de un país, dado que está directamente relacionado con los requerimientos actuales del hombre. Las primeras fuentes de energía utilizadas fueron los combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. La utilización de dichos combustibles como fuente de energía primaria presenta ciertos inconvenientes ambientales ya que estos no son renovables y las sustancias que son emanadas por la quema de hidrocarburos son perjudiciales para la salud del ser humano y el medio ambiente.

En los últimos años factores como el crecimiento demográfico acompañado del acelerado proceso de industrialización y avances tecnológicos ha intensificado la demanda energética mundial como se muestra en la Figura 1.1, en consecuencia, la generación de electricidad está limitado ante el consumo de energía y esto ha llevado al consumo más acelerado de los combustibles fósiles disponibles en el planeta [1,2].

Tendencia durante 1990 - 2020 - TWh

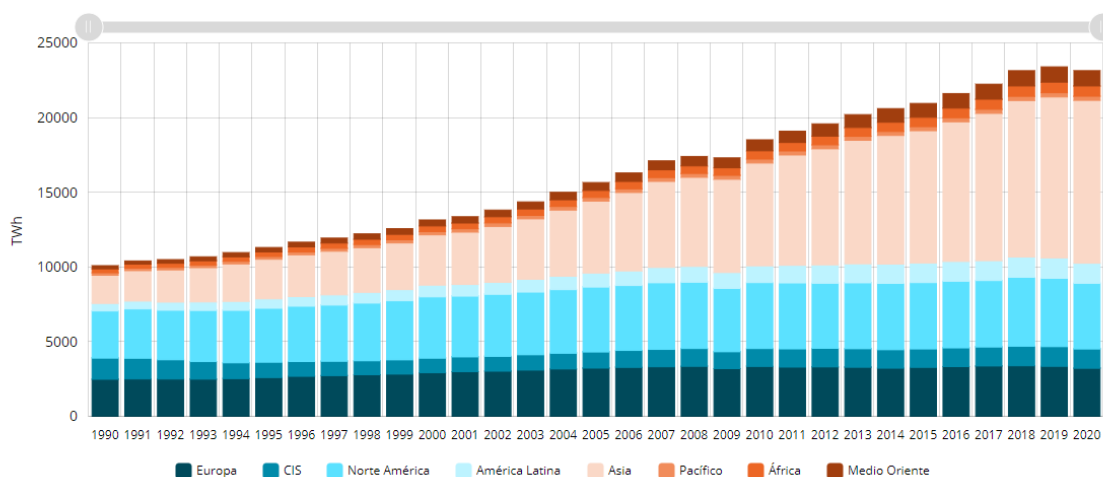


Figura 1.1: Aumento del consumo de energía mundial desde 1991 hasta el 2020 [3].

Estos inconvenientes presentes en la utilización de combustibles fósiles han impulsado el desarrollo de otras metodologías y tecnologías en el concepto de energía. La comunidad científica se ha enfocado en encontrar tecnologías que permitan aprovechar las fuentes de energía renovable [1,4] con el fin de garantizar una sustentabilidad ambiental [5,6]. Entre las alternativas se encuentran la energía hidroeléctrica, nuclear, eólica, mareomotriz y solar.

Un foco de investigación importante ha sido la energía solar, esto debido a que el Sol irradia a la Tierra con una potencia de 100000 terawatts (TW). Una hora de dicha radiación proveería de energía a la humanidad durante años [7]. Para México dada su ubicación geográfica, en el llamado cinturón solar de la Tierra, el aprovechamiento de la energía solar es una alternativa viable y está siendo explotada de diversas maneras. Dependiendo del origen, procesamiento y distribución, la energía solar se puede dividir en: energía solar térmica (aprovecha la energía del sol para producir calor) y energía solar fotovoltaica (se obtiene electricidad a partir de la radiación solar).

Estudios realizados por el Instituto de Geofísica de la UNAM determinaron que la radiación solar promedio diaria en todo el país es de aproximadamente 5.5 kilovatios hora (kWh) por cada metro cuadrado. Mientras que, en zonas como Baja California, Sonora, Chihuahua, Durango, Zacatecas e Hidalgo, la radiación solar es muy superior y podría generar alrededor de 6.5 kWh por metro cuadrado al año [8]. Los estudios anteriores demuestran la factibilidad del uso de dispositivos fotovoltaicos en toda la extensión del país, como por ejemplo celdas solares.

La forma más conocida de aprovechar la energía proveniente del sol es a partir de las celdas solares, las cuales transforman parte de la luz del sol en electricidad, a través del efecto fotovoltaico [9]. En la actualidad existen tres generaciones de celdas solares (o fotovoltaicas), la primera de estas generaciones está basada en materiales inorgánicos, como el silicio (Si) cristalino (celdas de primera generación), éstas han mostrado un gran desarrollo tecnológico; sin embargo, el aún alto costo de producción en lugares muy especializados, así como su poca flexibilidad en sus características estructurales, ha imposibilitado su uso masivo.

Las denominadas celdas de segunda generación están compuestas de capas o películas más delgadas como las CIGS (cobre, indio, galio y selenio), que tienen ciertas ventajas

sobre las primeras de Si, como mayor flexibilidad estructural, pero presentan la desventaja de tener una menor eficiencia energética.

Por los motivos anteriores se comenzó a explorar el uso de materiales semiconductores orgánicos, es decir, contienen átomos de carbono en sus estructuras, estos pueden sustituir al silicio en la producción de celdas solares [5], siendo esta conocida como la tercera generación y nuestro motivo de interés, en las cuales encontramos las celdas solares orgánicas (OSCs) ya sean de polímeros o moléculas pequeñas, las perovskitas (PSCs) (basados en compuestos híbridos: orgánico-inorgánicos) y las DSSCs (celdas multifuncionales sensibilizadas por colorante). [10,11].

En la actualidad, las OSCs y las celdas fotovoltaicas híbridas se convierten en una tecnología de vanguardia, capaz de proporcionar energía sostenible y asequible, teniendo en el 2021 una eficiencia de conversión (PCE) del 19% [12] y 18.4% [13] respectivamente. En la figura 1.2 se muestran las mejores eficiencias de celdas solares certificadas desde 1976 hasta lo transcurrido del 2021 revisado por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos [11].

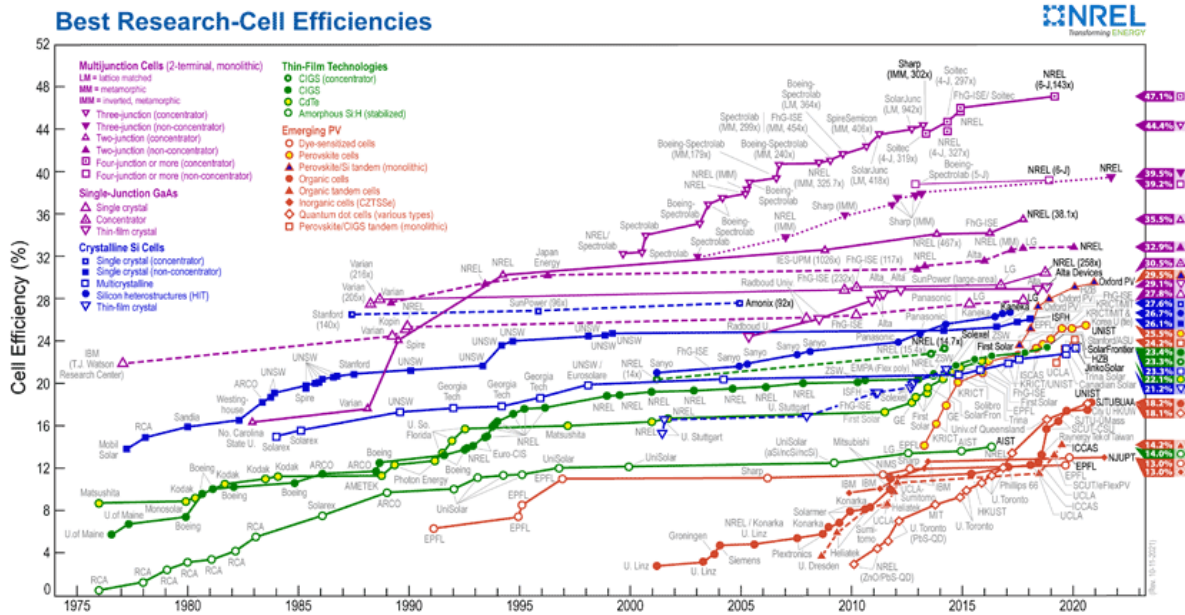


Figura 1.2: Mejores eficiencias en celdas solares desde 1976 hasta 2021 [14].

En particular, las celdas solares orgánicas (OSCs) tienen varias ventajas sobre otras tecnologías fotovoltaicas, y por esa razón, son la principal fuente de atención del presente trabajo. Actualmente, este tipo de celdas son una alternativa muy considerada por diversos grupos de investigación y empresas [11,14]. Los retos principales para este tipo de celdas son: el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar (ya muy competitiva a nivel laboratorio) en eléctrica al escalárseles, es decir, al fabricar paneles de área grande, así como tener un mayor tiempo de vida y reproducibilidad en su fabricación, estos últimos son factores clave para lograr el desarrollo de materiales orgánicos que tienen las características técnicas y económicas requeridas para ser utilizados en un entorno industrial [15,16]. En el próximo capítulo, se presentará una descripción general de esta tecnología.

## 1.1 Objetivos

### Objetivo general

Fabricación y caracterización de celdas solares orgánicas (OSCs) basadas en PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, haciendo uso de la espectroscopia de impedancia (IS) como técnica general para la determinación y análisis fundamental de parámetros eléctricos de la OSC y su correlación con el modelo de diodo simple. Complementariamente, entender y aplicar la técnica de Microscopia de Túnel de Barrido (STM) en monocapas de la capa activa para entender su morfología, conformación atómica y su influencia en la OSC.

### Objetivos específicos

- Obtener los parámetros fotovoltaicos fundamentales de las OSCs.
- Caracterizar eléctricamente las OSCs fabricadas por medio de espectroscopia de impedancia (IS).
- Analizar la morfología y determinar el espesor y rugosidad de las capas (HTL, capa activa y ETL) por medio de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).
- Analizar la nano-morfología de la capa activa de las celdas desarrolladas mediante Microscopia de efecto túnel (STM).
- La idea era aplicar estos análisis en OSCs basadas en la capa activa PM6:Y7

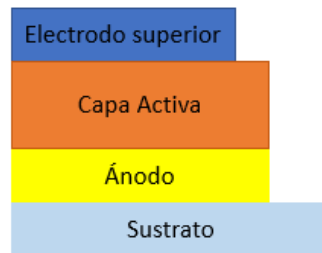
## 1.2 Metas

- Fabricado de OSCs cuya capa activa sea basada en PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM.
- Desarrollar una metodología bajo condiciones apropiadas de laboratorio que permita caracterizar eléctrica y morfológicamente las OSC a través de IS y STM.

## Capítulo 2

# CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Debido a las crecientes evidencias de los efectos del calentamiento global [17], es cada vez más importante encontrar el modo de generar energía eléctrica sin los efectos laterales que producen los gases de efecto invernadero. Las celdas fotovoltaicas se presentan como una fuente de energía limpia y renovable como una solución parcial para la demanda elevada de energía eléctrica. México es un país con más de la mitad de su territorio en zona desértica lo cual favorecía el uso de esta nueva tecnología emergente.



*Figura 2.1: Esquema de la estructura básica de una celda solar orgánica.*

Las celdas solares orgánicas (OSCs) son dispositivos fotovoltaicos cuyo funcionamiento consiste en convertir la energía radiada por el Sol en el espectro visible y parte del infrarrojo cercano (NIR) en energía eléctrica [6, 18], esto lo hacen, haciendo uso de películas delgadas de semiconductores orgánicos, donde la capa activa se compone frecuentemente de una mezcla de un compuesto semiconductor donante de electrones y un derivado de fullereno/no fullereno como aceptor de electrones. Una de las características principales, es que estos materiales semiconductores deben absorber en el espectro visible y parte del NIR.

Los materiales orgánicos han sido ampliamente estudiados gracias a que poseen propiedades muy deseadas tales como, ligereza, flexibilidad, semi transparencia [19]. A pesar de que no se han solucionado problemas de escalamiento y estabilidad, este tipo de celdas son obtenidas a bajos costos de fabricación en comparación con las celdas solares inorgánicas [20]. La estabilidad relativamente pobre implica, como consecuencia, una vida útil corta para los dispositivos y esto es debido a factores ambientales como la humedad, el oxígeno, la temperatura y la iluminación, entre otros [21]. Razón por la cual, existe una búsqueda de métodos para solucionar las deficiencias antes mencionadas.

## 2.1 Semiconductores orgánicos

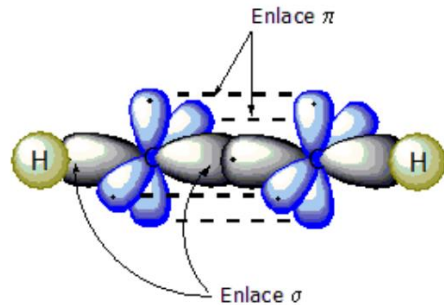
Los materiales semiconductores orgánicos son compuestos de carbono, y tienen propiedades muy atractivas para su uso en dispositivos fotovoltaicas (OSCs), diodos emisores de luz (OLEDs) y transistores de efecto de campo (OFETs); Algunas de estas propiedades son que tienen un alto coeficientes de absorción, flexibilidad mecánica y suficiente conductividad eléctrica, tienen las características de ser relativamente barato, fáciles de procesar y ajustables en bandgap, entre otros [11]. La estructura de los materiales orgánicos se basa en átomos de carbono que se enlazan por uniones simples, dobles o triples.

Estos compuestos se pueden clasificar dependiendo de su estructura como moléculas alifáticas (aquellas que disponen de una cadena abierta), que a su vez pueden ser cíclicas o acíclicas. Por otro lado, se les denomina moléculas orgánicas aromáticas cuando se trata de un compuesto cíclico con un sistema electrónico  $\pi$  conjugado tal como el benceno, es decir que posee enlaces simples y dobles alternados. Estas últimas son de gran interés para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos por su elevada deslocalización electrónica, es decir cuentan con buena polarizabilidad electrónica, que permite la absorción en la región visible y el transporte de cargas eléctricas [23]; otros átomos pueden estar en la estructura y los arreglos de estos se denominan grupos funcionales, como hidroxilo, éter, aldehído, cetona, carboxilo, etc. [24]

Otra forma de clasificación es de acuerdo con su peso molecular, a los materiales orgánicos se les conoce como monómeros (moléculas de bajo peso molecular), oligómeros (número



finito de monómeros) y polímeros (repetición de un monómero). Los monómeros tienen la capacidad de formar estructuras ordenadas que permiten una alta movilidad de portadores y están formados por sistemas de electrones  $\pi$  conjugados y tradicionalmente se depositan al vacío [25].



*Figura 2.2 Representación gráfica de los enlaces  $\pi$  y  $\sigma$  de los semiconductores orgánicos [22].*

Los polímeros están formados por una cadena de átomos de carbono formando una red  $\pi$  – conjugada, cadenas laterales para mejorar la solubilidad en disolventes orgánicos, gracias a sus enlaces conjugados se definen propiedades eléctricas y ópticas del material. Recordemos que todos los materiales pueden clasificarse en conductor, semiconductor o aislante según el bandgap y este el ultimo es la separación entre la banda de conducción y banda de valencia.



*Figura 2.3: Esquema de equivalencia energética entre el semiconductor orgánico e inorgánico [26].*

En términos generales un semiconductor orgánico es aquel que es capaz de generar excitones a partir de la absorción de energía, estos excitones luego son disociados en portadores de carga. Los materiales orgánicos tienen niveles energéticos análogos a las bandas de valencia y conducción en semiconductores inorgánicos, y son el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), respectivamente [24]. Estos niveles energéticos HOMO y LUMO también son conocidos como orbitales de frontera y se les denomina así, porque delimitan el intervalo energético en que se pasa de aislar a conducir en los materiales orgánicos.

El nivel HOMO está lleno de electrones que pueden excitarse y ser promovidos al nivel LUMO (libre de electrones), solo si la energía absorbida es mayor que la banda prohibida [27]. El bandgap es uno de los responsables de la absorción en materiales orgánicos, propiedad que se encuentra relacionada a la conductividad eléctrica de las moléculas. A menor bandgap más conductor es el material y si ésta aumenta, el compuesto disminuye su conductividad puesto que necesita más energía para promover los electrones que orbitan en el HOMO

La absorción en el espectro depende inversamente de la banda prohibida, lo que significa que, si la banda prohibida es estrecha, el espectro de absorción es amplio y se desplaza a longitudes de onda más altas; entonces conviene tener polímeros de baja banda prohibida, como se mencionó anteriormente [28].

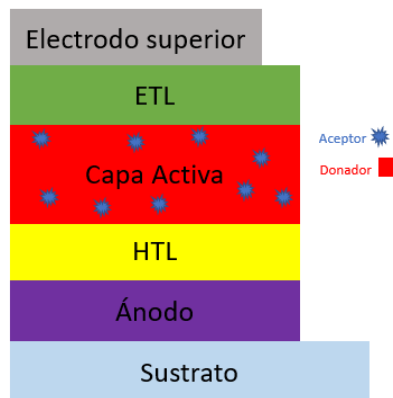
Por último, los semiconductores orgánicos también pueden clasificarse como materiales donantes o aceptores de electrones. Los donantes son aquellos que tienen un potencial de ionización bajo y, por lo tanto, pueden donar fácilmente un electrón, mientras que los aceptores son aquellos que tienen una alta afinidad electrónica y, por lo tanto, pueden tomar un electrón [11].

## **2.2 Arquitectura de una OSC**

Desde los inicios de las celdas solares orgánicas han surgido diversas arquitecturas para la fabricación de éstas; dichas arquitecturas han surgido como respuesta las problemáticas que impiden un funcionamiento adecuado de los dispositivos.

La primera arquitectura conocida fue la de una sola capa y luego encontramos la bicapa [29]. Esta última arquitectura propicia un buen contacto entre donador/aceptor y sus respectivos electrodos. Esto debido a que cada material es depositado como capa independiente [19]. Su principal desventaja está presente en la forma de depósito, ya que se reduce área de contacto entre los materiales donador y acepto dentro de la capa activa, lo cual atenta contra una eficaz generación de portadores de carga.

Como solución a esta problemática surge la arquitectura de heterounión de volumen o bulto (bulk hetero junction o BHJ, de sus siglas en inglés), esta será la arquitectura utilizada en el presente trabajo. La arquitectura BHJ es un método de fabricación que propicia una adecuada penetrabilidad entre los dominios de los materiales donador y aceptores involucrados en la capa activa, como se puede observar en la figura 2.4. Esta filosofía de fabricación concibe que los materiales donador y acepto se han depositados en una única película delgada, logrando un contacto directo y selectivo entre dichos materiales y consiguiendo por ende un buen contacto eléctrico [19, 30, 31].



*Figura 2.4: Diagrama esquemático de una celda solar orgánica bajo arquitectura BHJ, basado en referencia [28].*

Esta arquitectura consiste en un sustrato recubierto con un material conductor transparente (óxido de indio y estaño (ITO) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO) son los más ampliamente utilizados), una capa de transporte de huecos (HTL) (generalmente PEDOT:PSS), una capa activa, una capa transportadora de electrones (ETL) y una fina capa metálica como electrodo superior [28]. A la capa HTL y ETL se les conoce también como capas búfer. El HTL es fundamental en los dispositivos BHJ porque facilita el

transporte de huecos al ánodo, además de bloquear los electrones para evitar la recombinación [28].

Como se comentó anteriormente, la capa activa está compuesta por una mezcla de un compuesto semiconductor (polímero/monómero) como donante de electrones y derivado fullerénico como aceptor de electrones, es importante mencionar que durante la preparación de la disolución de esta capa activa no ocurre reacción química entre el donador y aceptor, sino que se elabora una mezcla homogénea de ambos materiales.

El ETL comúnmente actúa como una capa de bloqueo de huecos, lo que permite el transporte de electrones en dirección al electrodo superior. Gracias a la aparición de las capas HTL y ETL se impide que la capa activa este en contacto directo con el electrodo superior y el ánodo, evitando así que los huecos y electrones se transporten hacia el mismo electrodo, lo que conduciría a una recombinación de carga y provocaría una disminución en la eficiencia y rendimiento del dispositivo [28]. Para finalizar con esta arquitectura, la capa superior de la OSC es el electrodo superior, que es un metal con una función de trabajo adecuada para recolectar los electrones [28, 32].

Esta arquitectura puede tener dos configuraciones diferentes: directa o inversa, en la figura 2.5, se muestra ambas configuraciones. La configuración directa consta de un electrodo o ánodo semitransparente positivo, una capa de transporte de huecos (HTL), una capa activa, una capa de transporte de electrones (ETL), y un electrodo superior [33]. La configuración inversa consta de un electrodo semitransparente negativo (electrodo superior) encima de un sustrato, un ETL, una capa activa, un HTL y un electrodo positivo (ánodo) [34].

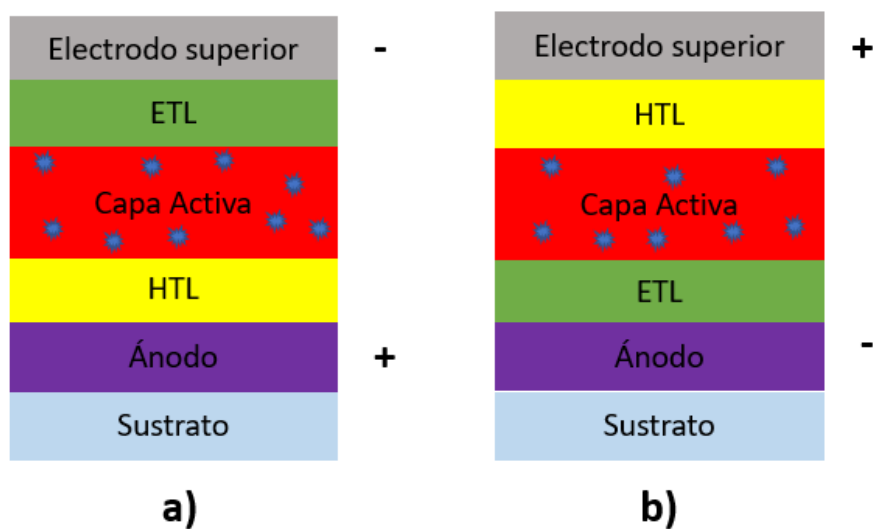


Figura 2.5: OSC a) configuración directa y b) configuración inversa.

En esta última configuración, la luz entra en el lado del cátodo de la OSC, donde el ITO cambia su función de ánodo a cátodo, con la ayuda de las capas buffer. El ánodo y el HTL (en la configuración directa), o el cátodo y el ETL (en la configuración inversa), tienen que ser capas semitransparentes para permitir el paso de la luz.

Como mencionamos anteriormente el poli (3,4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS) es uno de los más polímeros conductores comúnmente utilizados en OSCs como HTL debido a su semitransparencia y selectividad de carga. Como ETL se utilizan varios materiales, como óxidos metálicos (ZnO, TiO), fluoruro de litio (LiF) y poli [(9,9-bis (3'- (N, N-dimetilamino) propil) -2,7-fluoreno) -alt-2,7- (9,9-dioctilfluoreno)] (PFN), entre otros. En la figura 2.6, se pueden observar las estructuras químicas de los materiales PEDOT:PSS y PFN, que se utilizaron respectivamente como HTL y ETL en este trabajo para la fabricación de OSC con arquitectura directa.

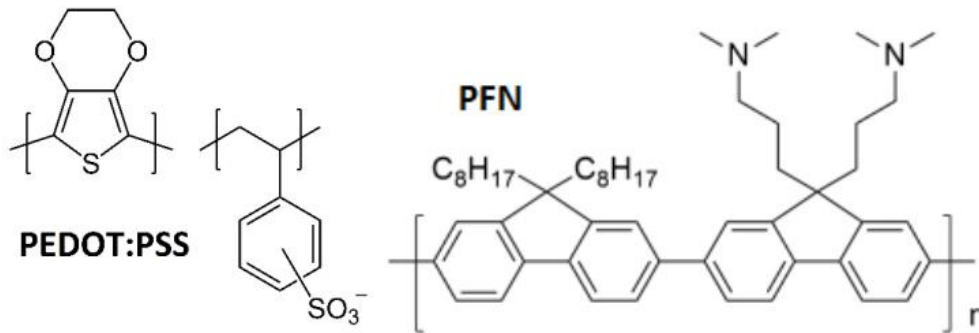


Figura 2.6: Estructura química de dos de los materiales usado como HTL (PEDOT:PSS) y ETL (PFN).

Cabe mencionar que la capa activa de una OSC puede presentar también una configuración diferente conocida como tándem (básicamente un “sándwich” de OSCs apiladas conectadas en serie o en paralelo) [35]. La capa activa puede ser simple, binaria o ternaria.

## 2.3 Funcionamiento de una OSC

Independientemente de la arquitectura del dispositivo, los procesos físicos fundamentales dentro de una OSC tienen como fin la conversión de fotones en cargas eléctricas [36,37], esto empieza cuando el dispositivo se ilumina, luego se da el transporte de cargas y finalmente son recogidas por los electrodos [38,39]. Este mecanismo de conversión se basa en cinco pasos consecutivos que los describiremos brevemente a continuación.

- 1) **Iluminación y absorción de fotones:** El primer proceso que ocurre en una OSC se da con la incidencia de la luz solar en el dispositivo, permitiendo que los fotones lleguen hasta la capa activa, pasando por las capas correspondientes (ITO, HTL) que deben garantizar una transparencia óptima (evitando reflejos y/o efectos de esparcimiento). Una vez que el fotón llega a la capa activa, se produce la absorción, esta depende principalmente del espesor y la densidad óptica de la capa activa [40]. El espesor óptimo de la capa activa es aproximadamente 100 nm para la mayoría

de las arquitecturas BHJ ya que típicamente el coeficiente de absorción de los donadores es del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [41].

- 2) **Generación de excitones:** El estado llamado excitón se genera cuando se forma un par electrón-hueco por fotoexcitación de un material orgánico. Este excitón tiene una vida limitada y finita y consiste en un par electrón hueco localizado con una energía de enlace alrededor de  $0,3 - 1 \text{ eV}$ , como consecuencia de la débil interacción intermolecular y una baja constante dieléctrica, que es típica en moléculas orgánicas [36].
- 3) **Difusión de excitones:** Este es un proceso de transferencia de carga, esta puede ocurrir de dos formas conocidas como Förster (rango largo) o Dexter (entre moléculas adyacentes). Estas transferencias de carga pueden tomar lugar entre las moléculas excitadas y la molécula que recibe la excitación [36]. Este excitón se difunde dentro de cada fase del material siempre que los procesos de recombinación no tengan lugar. La recombinación o división dependen del espesor de la capa activa, longitud de separación del excitón, movilidad de portadores, impurezas, trampas, entre otros.
- 4) **Disociación del excitón:** si la longitud de difusión del excitón es suficiente para encontrar un campo eléctrico interno en la interfaz donante/aceptor, se puede producir una separación en electrón y hueco, esta disociación en cargas independientes es resultado de la diferencia entre los niveles LUMO de ambos materiales. En el instante que se da la disociación, el electrón de un estado de alta energía (excitado) es transferido desde el LUMO del material donador hasta LUMO del material aceptor (ver figura 2.7), dejando así un hueco en el HOMO del donador. El proceso mencionado anteriormente ocurre como consecuencia de que el nivel LUMO del material aceptor es de menor energía que el del material donador.
- 5) **Transporte de cargas:** Una vez que se generan las cargas, los huecos pueden difundirse por la HTL, mientras que los electrones pueden moverse por la ETL. El transporte de carga en las películas delgadas de semiconductores orgánicos se produce mediante el salto de los portadores de carga entre sitios de transporte dentro de la densidad de estados. En campo eléctrico dentro del dispositivo impulsa las cargas libres generadas hacia sus respectivos electrodos para finalizar con la recaudación de cargas. Estos electrodos deben contar con una buena conductividad (metales o polímeros conductores) y deben garantizar un contacto "ohmico" con la capa involucrada.

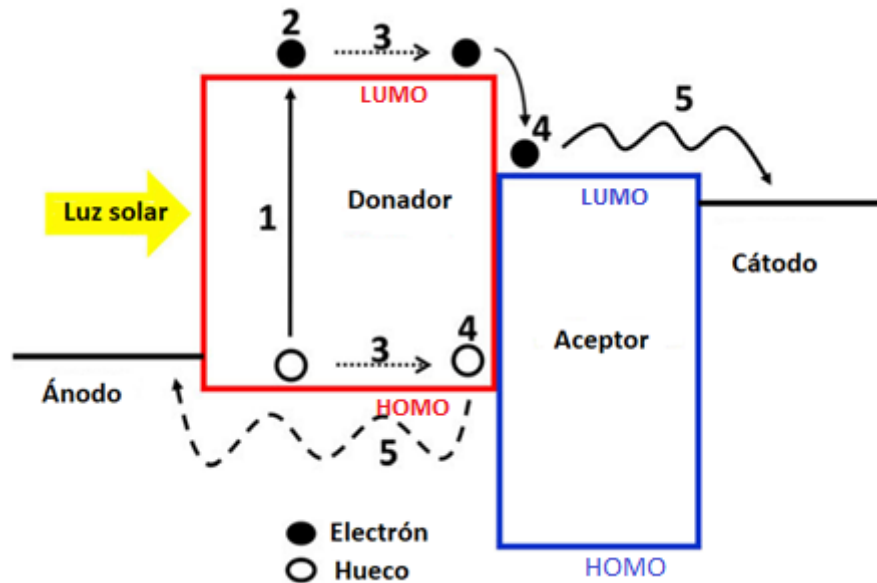


Figura 2.7: Esquema de funcionamiento de una OSC, basado en referencia [40].

Para que estos pasos se puedan llevar a cabo, es de gran importancia la selección de materiales que componen la capa activa, así como la morfología, espesor y rugosidad de dicha película, ya que juegan un papel crucial en el transporte de carga. De hecho, el empaquetamiento molecular (distancias intermoleculares), dimensiones, longitudes de y continuidad en cada una de las capas, son factores determinantes no solo para optimizar la movilidad de la carga sino también para evitar recombinación de carga, uno de los principales canales de pérdida energética en las OSCs [40].

## 2.4 Deposito de las películas de una OSC

Para el caso de capa activa, es necesario iniciar con la preparación de la solución (mezcla). Recordemos que es muy necesario seleccionar los materiales correctos (donante y aceptor), estos deben ser sistemas  $\pi$  – conjugados y que los niveles de HOMO y LUMO formen un escalón energético descendente desde el donador hasta el aceptor [41], para hacer posible la disociación y el transporte de carga, con una diferencia entre LUMO donante y aceptor de  $\sim 0.3$  eV [42], como se mencionó anteriormente. La banda prohibida



del donante debe ser menor que la banda prohibida del aceptor, de modo que requiera menos energía para excitarse.

Una vez que se eligieron adecuadamente los materiales, se debe seleccionar el disolvente a utilizar, éste juega un papel importante en la morfología, ya que ayuda en el acomodamiento tridimensional de las moléculas, espesor, rugosidad y calidad óptica de la capa activa, así como de la estabilidad final del dispositivo [41]. Es extremadamente importante que tanto los materiales donantes como los aceptores sean solubles en el disolvente, y esto se puede saber analizando las polaridades de los materiales. Para mantener la concentración de la solución, es necesario que la temperatura de ebullición del solvente sea mucho mayor que la temperatura ambiente para evitar la evaporación excesiva. También es necesario controlar la proporción de material y la concentración de la solución, para obtener el espesor y la morfología adecuado de cada una de las capas, logrando así un buen rendimiento del dispositivo.

Una vez se hayan realizado los pasos anteriores, se procede al depósito sucesivo de las películas delgadas o capas que conforman la OSC, aplicando tratamientos térmicos adecuados tras cada depósito. Dichos tratamientos contribuyen al ordenamiento de la estructura, secado y acomodo de la película delgada. Las películas son depositadas sobre el sustrato de vidrio/ITO con el siguiente orden, HTL, capa activa, ETL y el cátodo. Para nuestro caso la técnica utilizada fue Spin Coating (Recubrimiento giratorio o centrifugado) ver figura 2.8. Esta técnica se basa en un agitador fotorresistente que gira cierta velocidad o no gira en absoluto. Por lo general, se aplica una pequeña cantidad de material de revestimiento en el centro del sustrato, este último se mantiene en su lugar gracias a un rotor que aplica vacío a la parte posterior de una oblea (en la que se sitúa el sustrato). A continuación, la oblea se acelera rápidamente de 1000 a 8000 rpm. La velocidad angular y el tiempo de centrifugado, junto con la viscosidad de la solución, se pueden usar para controlar el espesor de la película húmeda. Este proceso se muestra en la siguiente imagen.



Figura 2.8: Diagrama de Spin Coating.

### Depósito del electrodo superior

El último paso en el proceso de fabricación de OSC es la deposición del cátodo (electrodo superior). Es importante que la función de trabajo del electrodo superior (metal) se conecte adecuadamente con la función de trabajo del ánodo; en el momento que se alcanza la separación de cargas se produce un campo eléctrico, esta relación es la que favorece el flujo de electrones desde el electrodo con menor función de trabajo hacia el electrodo con mayor función de trabajo. Los métodos más utilizados para la deposición del electrodo superior son la evaporación y drop casting (utilizado en este trabajo). Drop casting es un método muy simple. El metal se derrite en una placa caliente (a la temperatura del punto de fusión), el sustrato se coloca en la placa caliente, de modo que alcance la misma temperatura. Cuando el metal se funde, se procede a colocar una gota sobre la parte superior de la OSC, luego se extiende sobre la superficie de la OSC, se finaliza retirando el dispositivo de la placa caliente y se deja solidificar el metal. Es importante tener presente que no todos los metales se pueden depositar por este método, ya que algunos requieren un punto de fusión muy alto. La desventaja es que no es fácil obtener un recubrimiento uniforme y no se controla bien para obtener un espesor, es decir no tiene una precisión muy alta.

En el presente trabajo se fabricaran OSCs de BHJ en configuración directa, la arquitectura utilizada fue: vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM, típicamente los espesores para las capas HTL, activa, ETL son de:  $\approx 35 - 40$  nm,  $\approx 100$  nm,  $\approx 10$  nm respectivamente, estos pueden variar según los semiconductores usados.

## 2.5 Caracterización de la OSC

Bajo condiciones de oscuridad, la mayoría de las celdas solares se comportan como un diodo estándar (ver figura 2.9). La densidad de corriente de un diodo estándar varía como [43]:

$$J_{osc} = J_0 \left( \exp \left( \frac{qV}{kT} \right) - 1 \right) \quad (2.1)$$

Donde,  $J_0$  es la corriente de saturación inversa en la oscuridad,  $V$  es el voltaje aplicado a través de las terminales del diodo,  $q$  la carga elemental,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura en grados Kelvin. Por lo tanto, el flujo de corriente neto en una celda solar iluminada se describe mediante

$$J(V) = J_{osc} + J_{sc} \quad (2.2)$$

La ecuación 2.2 establece que la densidad de corriente característica de una celda solar depende de la densidad de corriente oscura más la corriente  $J_{ph}$  que es generada por la iluminación de esta.

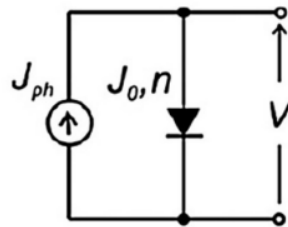


Figura 2.9: Equivalencia de una celda solar a un generador de corriente en paralelo a un diodo resistivo [43].

Así, podemos hacer la equivalencia de una celda solar con un generador de corriente con un diodo resistivo, esta es la aproximación más simple, pero en la práctica, la energía de una celda solar se disipa a través de una resistencia de contacto y a través de corrientes de fuga que están a los lados del dispositivo (ver figura 2.10) [43,44]. Eléctricamente, los

efectos mencionados anteriormente se introducen en el nuevo circuito como resistencias parasitas.

Así pues, podemos hacer una mejor aproximación mediante un nuevo circuito equivalente donde se tendrán en cuenta las resistencias parasitas, estas resistencias en serie  $R_s$  y una resistencia de shunt o de derivación  $R_p$  como se muestra en la figura 2.10. Este nuevo circuito esta descrito por la ecuación de Shockley (ecuación 2.3) que describe las características corriente-voltaje [44,45]:

$$J = \frac{1}{1+R_s/R_p} \left[ J_0 \left\{ \exp \left( \frac{V-JR_sA}{nKT/q} \right) - 1 \right\} - J_{ph} \frac{V}{R_pA} \right] \quad (2.3)$$

Donde  $J_0$  es la corriente de saturación inversa en oscuridad,  $n$  es el factor de idealidad,  $J_{ph}$  es la corriente que corresponde a la fotocorriente bajo iluminación,  $R_s$  es la resistencia en serie,  $R_p$  resistencia paralela o de shunt,  $A$  es el área de la celda,  $q$  es la carga elemental,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en grados Kelvin. Los valores típicos normalizados por el área para la resistencia en serie  $R_s$  son de  $0.5 \Omega \text{ cm}^2$  y para la resistencia en paralela  $R_p$  están en el rango de  $M\Omega \text{ cm}^2$ , ambos valores para celdas solares a escala de laboratorio [44].

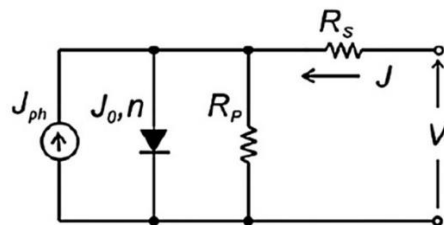
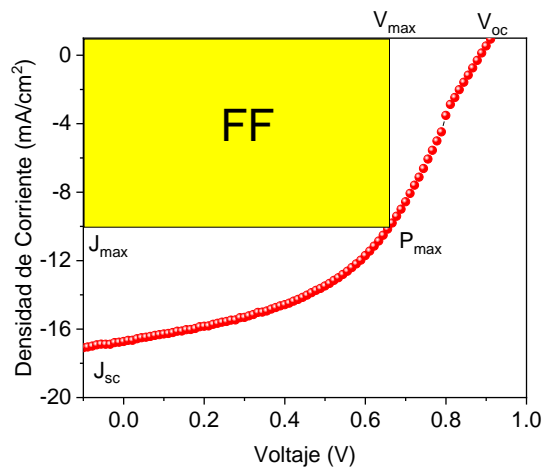


Figura 2.10: Circuito equivalente usado en los modelos de celdas solares [44].

En cuanto a la eficiencia de conversión de energía (PCE) del dispositivo, hacemos una aproximación a través de la curva J-V bajo iluminación. Para iluminar las celdas, se utiliza un simulador solar bajo un espectro estándar llamado Air Mass 1.5 (AM1.5), que corresponde al ángulo del sol con el cenit de  $48.2^\circ$  y una irradiancia de  $100 \text{ mW/cm}^2$  [46], este simulador es de clase AAA lo que significa que cuenta con características como: coincidencia espectral de 0.75 a 1.25, no uniformidad espacial del 2% y una inestabilidad

temporal del 2%. Bajo estas condiciones está establecido estudiar el rendimiento fotovoltaico del dispositivo y se evalúa midiendo la corriente frente al voltaje.[47]. El área de la celda influye en la magnitud de la corriente de salida, por convención se usa la densidad de corriente ( $J$ ) en lugar de corriente. Una vez que se obtiene la curva J-V, se obtienen parámetros fotovoltaicos como la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) y el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), estos son las intersecciones de los ejes vertical y horizontal, respectivamente, ver figura 11. [48]

La  $J_{sc}$  está directamente relacionada con la banda prohibida del polímero donador y con la eficiencia de separación de cargas [49] mientras que el  $V_{oc}$  determina la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor [19,42,49]. La figura 2.11 muestra una curva J-V, que indica los parámetros fotovoltaicos.



*Figura 2.11: Curva J-V de una celda solar, se muestra los principales parámetros eléctricos [44].*

Por su parte el factor de llenado (Fill Factor o FF) es el área del rectángulo ilustrada en la figura 2.11, este parámetro está relacionado con la movilidad de las cargas dentro de la celda, por ejemplo, mientras mayor sea la movilidad, el balance de los electrones y los huecos, mayor será el FF, pero también depende de  $R_s$  y  $R_p$ , de la morfología de las capas, del contacto entre capas, entre otros [19]. El FF se puede encontrar al aplicar la ecuación 2.4, la cual relaciona parámetros que se pueden obtener de la curva J-V. El FF es una

medida de la calidad de la unión y del tipo de recombinación en una celda solar. En la práctica el FF está limitado por presencia de pérdidas resistivas.

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (2.4)$$

Donde,  $J_{max}$  y  $V_{max}$  son los puntos de densidad de corriente y voltaje en la curva J-V donde la potencia es máxima  $P_{max}$ .

Otro parámetro importante de una OSC es la eficiencia de conversión PCE, este parámetro nos indica cuanto de la energía absorbida por la celda llega a convertirse en corriente fotogenerada, se describe como:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.5)$$

Donde,  $P_{in}$  es la Potencia de la fuente con que ilumina la celda solar, para este caso como mencionamos anteriormente ( $100 \text{ mW/cm}^2$ )

## 2.6 Técnicas de caracterización complementarias

### 2.6.1 Espectroscopia de Impedancia (IS)

La caracterización de una OSC a partir de las curvas J-V solo brinda información de la eficiencia y parámetros como  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y  $FF$ , que reflejan el comportamiento de la celda en general. La espectroscopia de impedancia es una de las técnicas para caracterizar el comportamiento interno de una OSC, con ella obtenemos información de los procesos a nivel electrónico y con ello poder determinar las causas de una baja o alta eficiencia.

La espectroscopia de impedancia compleja es un método en estado estable, que aplica una pequeña perturbación de voltaje ac (corriente alterna) al sistema, como se muestra en la ecuación (2.6); lo que provoca un cambio en la corriente ac, con un desfase  $\varphi$ , con respecto al voltaje, como en la ecuación (2.7)

$$V(t) = V_m \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.7)$$

Donde la frecuencia es,  $f = \omega/2\pi$ . La impedancia se puede definir como la razón (en el dominio de la frecuencia) entre el voltaje y la corriente, este es un número complejo.

$$Z(\omega) = \frac{V_m}{I_m} \exp(i\varphi) \quad (2.8)$$

Z se puede expresar como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (2.8)$$

Donde  $Z'(\omega)$  es la parte real y  $Z''(\omega)$  es la parte imaginaria, y el ángulo de fase y el módulo están dados de la siguiente forma:

$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.9)$$

$$|Z| = |(Z')^2 + (Z'')^2|^{1/2} \quad (2.10)$$

En las mediciones de impedancia las variaciones de  $V(\omega)$  y  $I(\omega)$ , son pequeñas de modo que  $I(\omega)$  sea lineal con respecto a  $V(\omega)$  o viceversa, y con ello  $Z$  es independiente de la magnitud de la perturbación, esto en el plano de coordenadas rectangulares o polares lo representamos como se muestra a continuación,

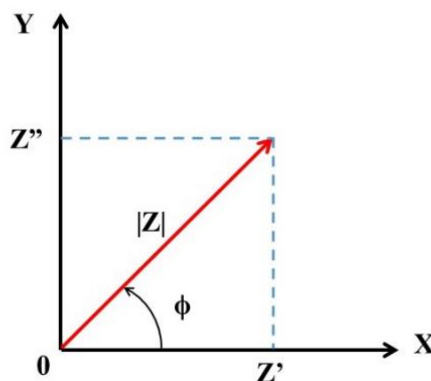


Figura 2.12 Diagrama de impedancia en el plano haciendo uso de coordenadas rectangulares y polares [50].

Como es de notar en la ecuación 2.8 la impedancia depende de la frecuencia, una forma de representarla es mediante los diagramas de Nyquist, en ellos el espectro de impedancia se representa como la parte real frente a la parte imaginaria de la impedancia y cada punto representa una frecuencia.

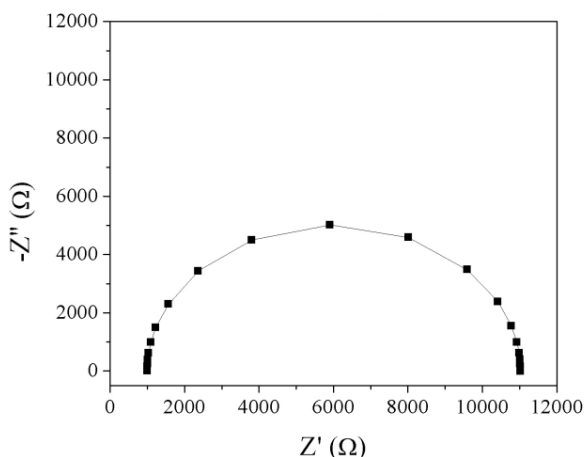


Figura 2.13 Diagrama de Nyquist [50].

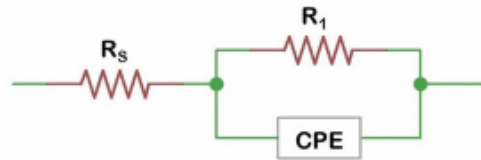
Existen otras formas de representar la impedancia por medio de los diagramas de Bode, estos relacionan la frecuencia vs la magnitud de  $Z$  y la frecuencia vs la fase de  $Z$ .

La espectroscopia de impedancia es un método de caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces con los electrodos. El propósito es que los datos experimentales de impedancia se puedan aproximar a la impedancia de un circuito equivalente compuesto por resistencias, condensadores e inductores ideales, es importante hacer notar que la interpretación física de los elementos utilizados es algo imprecisa. Por ejemplo, en dicho circuito, una resistencia representa una ruta conductora o los valores de la resistencia pueden explicar la conductividad global del material o incluso el paso químico asociado con una reacción del electrodo, algunos otros elementos como condensadores e inductores son asociados con regiones de polarización de carga espacial y con procesos específicos de adsorción y electrocristalización en un electrodo [51].

En las OSCs con configuración BHJ se utiliza la espectroscopia de impedancia para el análisis de procesos resistivos que limitan su rendimiento y calculan la vida útil media de los portadores de carga, las densidades de estados electrónicos y las concentraciones de



los portadores de carga [52]. Uno de los circuitos equivalentes clásicos, consiste en una resistencia en serie  $R_s$  con un sistema paralelo compuesto por una resistencia de recombinación de portadora  $R_p$  (ó  $R_1$ ) y un elemento de fase constante CPE (el usado en este trabajo).



*Figura 2.13: Circuito equivalente usado en el presente trabajo.*

## 2.6.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Esta una herramienta para la caracterización de superficie de películas delgadas, con esta técnica obtenemos imágenes con resoluciones en escala nanométrica. El principio de funcionamiento consiste en una punta que se fija a un cantaliever, que es el encargado de acercar la punta a la superficie a medir. Cuando este cantaliever sondea la superficie de la muestra, se desvía verticalmente debido a los cambios topográficos de la superficie, estos cambios de la deflexión en el cantaliever son las características morfológicas de la superficie, los cuales son medidos y se muestran en forma de imagen [53]. La separación entre la sonda (punta) y la muestra (topología del material) se controla mediante un haz láser que incide en la parte trasera del cantaliever y se refleja hacia un fotodiodo de múltiples segmentos, éste es capaz de detectar el haz cuando el cantaliever se desvía. La desviación vertical de la sonda es una función de los cambios de voltaje en el fotodiodo. La fuerza aplicada al cantaliever para su deflexión puede ser tan pequeña como  $10^{-18}$  N, por lo tanto, el haz se mueve a través de distancias medibles  $10^{-4}$  Å [54] ver figura 2.14.

Existen diferentes modos de funcionamiento del AFM estos son el modo: contacto, sin contacto y tapping; estos modos dependen de la fuerza de interacción entre la muestra y la sonda. En el modo de contacto, a medida que se escanea la superficie, el cantaliever experimenta una fuerza repulsiva (manifestada verticalmente) debido a la topografía de la muestra. (Figura 2.15.a). La fuerza de repulsión vertical del cantaliever se mantiene

mediante un circuito de retroalimentación y se utiliza para generar una imagen topográfica a través de cambios en el voltaje del fotodiodo.

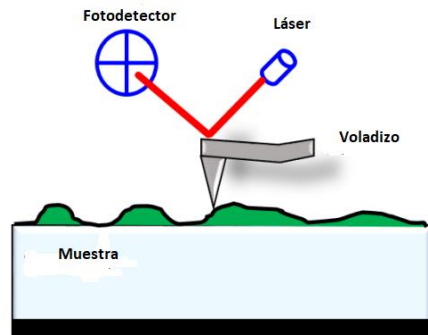


Figura 2.14: Ejemplo de un modelo de AFM [55].

En AFM sin contacto (NC-AFM), el cantilever vibra cerca de la muestra de superficie (generalmente en el orden de unos pocos Å) y se detectan las fuerzas atractivas de Van der Waals (muestra de sonda). Cuando el cantilever oscila, las fuerzas de Van der Waals provocan un cambio en amplitud, fase o frecuencia. Estos cambios se utilizan para generar la imagen topográfica (Figura 2.15.b). En el modo de tapping, a medida que la sonda escanea la muestra, la distancia entre ellos se modula. Como resultado, la sonda toca la superficie solo al final de cada ciclo de modulación (la sonda toca la superficie solo por un corto tiempo), minimizando las fuerzas de fricción (fuerzas laterales de la sonda y la muestra) y reduciendo el daño en las muestras blandas. Al usar una retroalimentación, la distancia entre la sonda y la muestra se controla manteniendo constante la amplitud o la fase de la sonda. Por lo tanto, la obtención de imágenes topográficas depende del tipo de interacciones entre la sonda y la muestra cuando se escanea (Figura 2.15.c) [56].

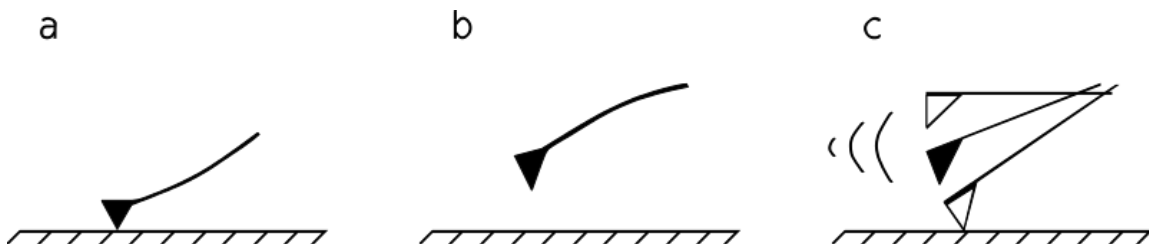


Figura 2.15: Modos de operación: a. Modo contacto, b. Modo de no contacto, c. Modo tapping.

### 2.6.3 Microscopia de Túnel de Barrido (STM)

Esta técnica es utilizada para obtener imágenes a nivel atómico y se basa en el principio de túnel cuántico, ver figura 2.16. Una punta conductora se coloca muy cerca de la muestra (varios angstroms Å), se aplica un voltaje de polarización ( $V$ ), haciendo que fluya un corriente túnel de la punta a la muestra; basándonos en esta corriente, obtenemos como resultado una imagen de contorno de la superficie. Dependiendo del voltaje de polarización  $V$ , los electrones pueden hacer un túnel a través de los dos conductores. Es decir, con una  $V$  positiva, los electrones hacen un túnel desde los estados ocupados de la punta hacia los estados vacíos de la muestra [57]. Mientras tanto, con una  $V$  negativa, ocurre lo contrario [59]. Es importante tener presente que la corriente varía exponencialmente con la distancia del espacio de vacío (espacio entre la punta y la muestra) [58,59], es decir:

$$I_t \propto e^{-2kd} \quad (2.11)$$

Donde  $d$  es la distancia entre la punta y la superficie de la muestra y  $k$  es la razón de decaimiento, esta forma de simplificar la corriente de tunelización fue propuesta por Tersoff et al. [60]. Esto nos da noción de la sensibilidad del STM ya que si la distancia entre la punta y la superficie de la muestra cambia  $1 \text{ \AA}$ , la corriente de túnel cambiará un orden de magnitud. Precisamente esta característica es la que permite al STM obtener imágenes de la superficie con una precisión del orden de  $0.1 \text{ \AA}$  verticalmente y tener una resolución lateral atómica [61].

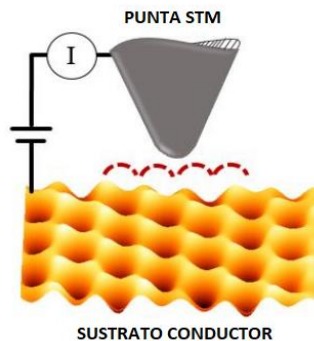
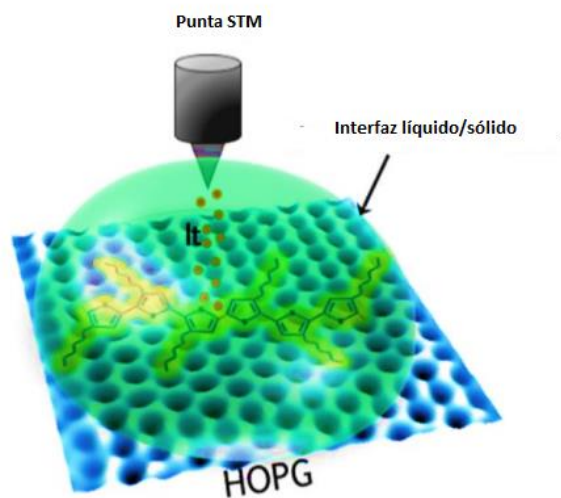


Figura 2.16: Esquema de funcionamiento de STM operando a corriente constante [57].

Para obtener imágenes de STM de monocapas de semiconductores orgánicos se debe tener un equilibrio entre las interacciones de la molécula y el sustrato. De acuerdo con Feyter et al. [62], si la interacción entre la molécula y el sustrato es demasiado fuerte, se inmovilizaría la molécula y se evita el autoensamblaje, pero, si la interacción entre la molécula y el sustrato es demasiado débil, se produce una alta movilidad moléculas, lo que impediría tomar imágenes de STM [63]. Por lo tanto, un equilibrio de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals y las interacciones entre moléculas y sustrato pueden conducir al autoensamblaje de moléculas.

Para estudiar el proceso de autoensamblaje de en condiciones ambientales se presenta el enfoque de la interfaz líquido-sólido, éste consiste en sumergir la punta de STM en una solución molecular (se utiliza disolventes orgánicos no conductores y no volátiles que se puede ajustar a las propiedades de la molécula o sustrato) sobre una superficie metálica atómicamente plana (para nuestro caso HOPG). Este método presenta ventajas, ya que no requiere una infraestructura costosa para estudiar las propiedades estructurales y ordenamiento de monocapas de polímeros/moléculas con una estabilidad relativamente baja, proporcionando información del autoensamblaje [63,64].



*Figura 2.17: Representación esquemática de la interfaz líquido/ sólido en la STM [65].*

## Capítulo 3

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se realizaron OSCs con la siguiente configuración: *vidrio(sustrato)/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM (Bi, In, Sn)*, en las siguientes secciones se mencionara cada uno de los materiales y su forma de preparación, así como el procedimiento empleado para el depósito de cada una de las capas y la caracterización final del dispositivo.

### 3.1 Materiales

Para el presente trabajo se utilizó como sustrato/ánodo, un vidrio óptico recubierto de ITO (óxido de indio estaño) de la empresa de Delta Technologies, estos presentan una resistencia aproximada de  $10 - 15 \Omega/Sq$ .

En la capa transportadora de huecos (HTL) se utilizó el polímero semiconductor PEDOT:PSS (Clevios PH1000) o *poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)*, Ver Fig. 3.1 En la mezcla utilizada para la capa activa, tenemos el polímero donante PTB7-Th (PCE10 PBDTTT-EFT) o Poli [4,8-bis (5- (2-etilhexil) tiofen-2-il) benzo [1,2-b; 4,5-b ' ] ditiófeno-2,6-diil-alt- (4- ( 2-etilhexil) -3-fluorotieno [3,4-b] tiofeno -) - 2-carboxilato-2-6-diil)], este presenta una pequeña ventaja frente del PTB7 (predecesor), ya que al reducir los niveles de HOMO / LUMO se pudo aumentar la eficiencia, además es más estable. El fullereno empleado como material aceptor es PC<sub>71</sub>BM o ester metílico del ácido butírico (6,6) -fenilo C71, mezcla de isómeros. En el caso de la capa transportadora de electrones (ETL) se utilizó un polímero conjugado conocido como PFN o Poli [(9,9 -bis (3 '- (N, N-dimetilamino) propil) -2, 7-fluoreno) -alt-2,7- (9,9 dioctil fluoreno)]. Estos últimos materiales fueron obtenidos de 1-Material Inc.

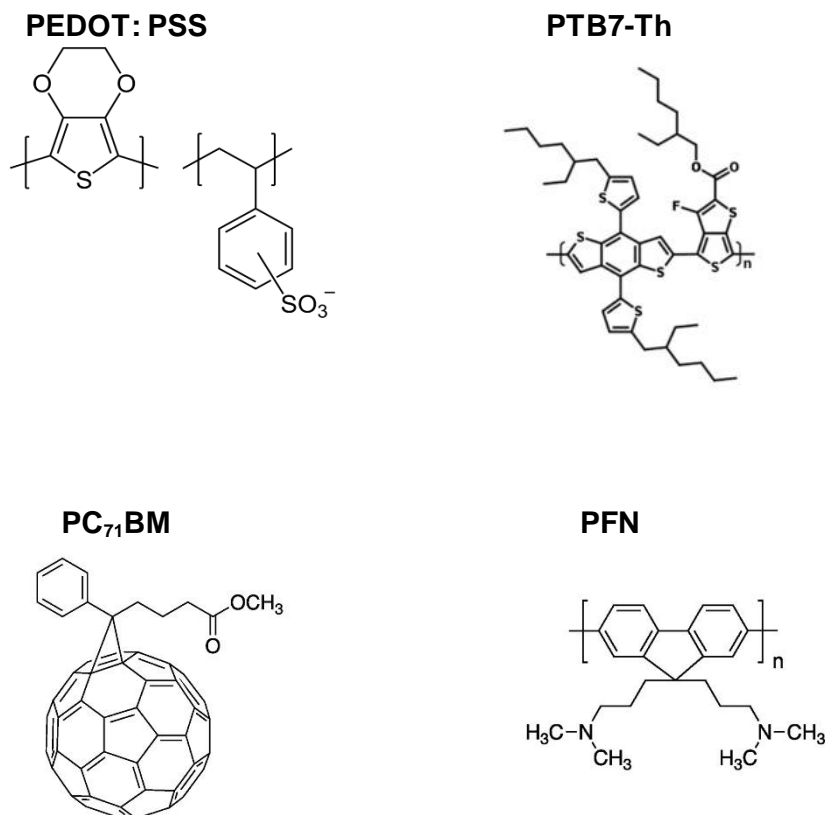


Figura 3.1: Estructura química de los polímeros y fullerenos usados en el presente trabajo.

En cuanto el electrodo superior se usó el Field's Metal (FM), este es una aleación eutéctica que presenta una composición en peso del 32.5% de bismuto (Bi), 51% de indio (In) y 16.5% de estaño (Sn) [66]. La misma encuentra su punto de fusión alrededor de los 63°C. Este metal fue adquirido comercialmente en Rotometals.

## 3.2 Fabricación de las OSCs

Como primer paso se preparan los sustratos de vidrio revestidos con ITO, estos se cortaron a una dimensión de 1,5 cm × 1.5 cm y luego se limpiaron con diferentes soluciones como: jabón, etanol, acetona e isopropanol, en cada caso durante aproximadamente 15 min en un baño ultrasónico, luego se secaron en un horno a 80°C por aproximadamente 24 h [67,68].

Al terminar este proceso de secado, el sustrato se lleva a un tratamiento de UV-Ozono durante 20 min.

En cuanto a la preparación de la disolución empleada en la capa activa (PTB7-Th :PC<sub>71</sub>BM) se usó una relación en peso de 1: 1.5, el disolvente usado fue clorobenceno anhidro (CB) y se manejó una concentración de  $\approx 30$  mg/ml, manteniendo dicha concentración, el 3% del clorobenceno fue sustituido por diiodooctano (DIO) y se dejó agitando mecánicamente con ayuda de una parrilla eléctrica durante 12 h a temperatura ambiente.

Para la preparación de la ETL con el PFN se emplea el siguiente procedimiento. Se prepara una disolución en un vial con 2 mg de PFN, 7 ml de alcohol metílico y 10  $\mu$ l de ácido acético, luego se dejó agitar mecánicamente durante 12 h .

Las disoluciones de la capa activa y de la ETL deben ser protegidas de la luz, ya que el (DIO) puede reaccionar y el PFN se puede degradar.

Una vez se finalizó el proceso de limpieza de los sustratos y la preparación de las disoluciones, podemos pasar al depósito y tratamiento térmico de cada una de las capas de la OSC.

La primera capa depositada fue la HTL (PEDOT:PSS). Primero se filtró el PEDOT:PSS y luego fue depositado con la ayuda del spin-coating a una velocidad de 4500 rpm durante 1 minuto, terminado este proceso, se realizó un tratamiento térmico a 120 °C durante 30 minutos, esto con el fin de favorecer el secado y garantizar una mejor homogeneidad de la película delgada. Luego, se procedió a depositar la capa activa, este proceso se realizó a una velocidad de 1900 rpm durante 1 minuto, paso seguido, se realizó un tratamiento térmico a 80 °C durante 15 minutos. Para finalizar, la ETL (PFN) se depositó a una velocidad de 6000 rpm durante 1 minuto y se aplicó un tratamiento térmico a 80 °C durante 15 minutos. Es importante notar, que los depósitos mencionados anteriormente se realizaron controlando la humedad relativa del 35 %.

Para finalizar la fabricación del dispositivo, se depositó el electrodo superior mediante la técnica drop casting o de goteo, teniendo en cuenta que los dispositivos fabricados fueron de área pequeña 0.07 cm<sup>2</sup>, para delimitar el área de la OSC fue necesario enmascararla usando cinta mágica con las previas perforaciones. Terminado este proceso, se fundió el

FM a una temperatura aproximada de 95 °C y se dejaba caer la gota sobre los sustratos recorriéndola hasta la OSC, al finalizar se dejaba enfriar a condiciones ambientales. La estructura final del dispositivo fue: vidrio (1.1 mm) / ITO ( $\approx 165$  nm) / PEDOT: PSS ( $\approx 40$  nm) / PTB7-Th : PC<sub>71</sub>BM ( $\approx 100$  nm) / PFN ( $\approx 5$  nm) / FM.

### 3.3 Caracterización de las OSCs

#### 3.3.1 Caracterización eléctrica

Para la obtención de los parámetros fundamentales de una OSC ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $PCE$ ) se usó el *simulador solar Sciencetec*, la intensidad de la luz se calibró a 100 mW/cm<sup>2</sup> usando una celda de referencia. Las curvas J-V se registraron con un medidor de fuente *Keithley 2450* [67-70]. En busca de ampliar la investigación del rendimiento de las OSCs, se implementó la espectroscopia de impedancia haciendo uso de un sistema de potencióstato galvanostato PARSTAT 2273. La respuesta de impedancia se midió en el rango de frecuencia de 1 a 500 kHz, se registró en condiciones de oscuridad e iluminación con diferentes polarizaciones de CC de 0.0 a 0.7 V (valor cercano a/o  $V_{oc}$ ). Los espectros de impedancia se simularon utilizando el software ZView [56, 71, 72]. Las mediciones anteriores se realizaron bajo condiciones de temperatura y atmosfera ambiental.

#### 3.3.2 Caracterización morfológica

El análisis morfológico y espesor de cada una de las capas (películas delgadas) se realizó con la ayuda del AFM Easyscan2 de Nanosurf. Para estas mediciones se prepararon muestras de cada capa con los mismos procedimientos de fabricación (sin FM), al finalizar el depósito de una capa se separaba un sustrato y se determinaba tanto la rugosidad como el espesor, para ambas mediciones se usó el modo de contacto empleando puntas con revestimiento reflectante de aluminio (ContAl-G) de NanoAndMore.



Las mediciones de STM se realizaron en condiciones ambientales con el equipo STM Easyscan2 de Nanosurf, Los materiales de la capa activa se disolvieron en 1-feniloctano con 3% de 1,8-diyodooctano (DIO) ( $\approx 1$  mg/ml). Se usaron puntas de iridio platino (Pt-Ir) cortadas mecánicamente. Los sustratos usados fueron de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) el cual se exfolio mecánicamente utilizando cinta adhesiva. La técnica utilizada fue interfaz líquido/sólido [73,74], para realizar esta interfaz una gota ( $2 \mu\text{l}$ ) de 1-feniloctano con el material a analizar fue directamente depositada entre la punta y la superficie de la muestra.

## Capítulo 4

# RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este capítulo abordaremos los resultados obtenidos durante el trabajo experimental, así mismo se hará el análisis y respectivas comparaciones con resultados previos similares de la literatura. Primero analizaremos los parámetros fundamentales y caracterización eléctrica de las OSCs y para finalizar analizaremos la morfología (rugosidad y espesor) de las películas delgadas (HTL, Capa Activa, ETL). En la figura 4.1 se ilustran los resultados obtenidos a partir de las curvas J-V, para esto se realizaron 5 paquetes de dispositivos con 10 celdas, y fueron seleccionadas las mejores eficiencias de cada paquete, mostrando así la reproducibilidad del experimento. Para el caso de la figura 4.3, debido al extenso número de datos se optó por realizar la selección de solo una celda, donde se reportan los mejores resultados obtenidos, esta figura nos muestra el diagrama de Nyquist para la celda E. Para las mediciones de STM, después de realizar la interfaz sólido-líquido se espero 1 hora con el fin de estabilizar las mediciones, se tomaron varias imágenes y se reportaron los mejores resultados en la figura 4.7

### 4.1 Caracterización eléctrica

Como mencionamos anteriormente la estructura utilizado en los dispositivos fue: *vidrio(sustrato)/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM*.

Lo figura 4.1 muestra gráficos J-V de las OSC con un área de 0.07 cm<sup>2</sup>, todas las OSCs están basadas en *PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM* con una relación en peso 1:1.5. En la tabla 4.1 se reportan los parámetros fotovoltaicos obtenidos, así como el promedio general, estos son comparados con los reportados en la literatura [75-78]. La celda D presentó la mejor eficiencia de conversión con un 7.3%. El promedio de la eficiencia de las celdas es de 7.0%, estos resultados están por debajo del máximo reportado para el PTB7-Th aproximadamente

9% [77,78], sin embargo, hay que tener presente que estas eficiencias máximas se reportaron con configuraciones diferentes, polímero donante (NFA), en ambiente controlado dentro de una caja de guantes y con el electrodo superior depositado a alto vacío.

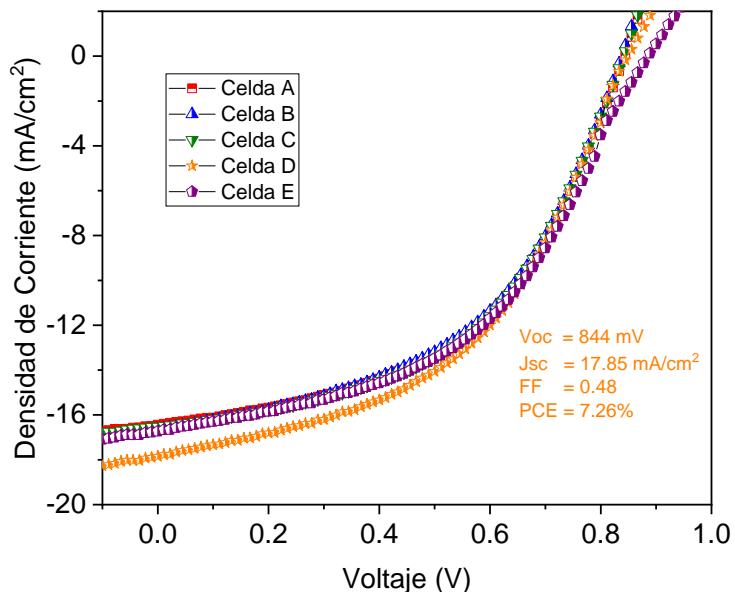


Figura 4.1: Curva J-V de las OSC con estructura vidrio(sustrato)/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM.

Tabla 4.1 Parámetros fotovoltaicos de las OSC con estructura: vidrio(sustrato)/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM

Celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
A	0.84	-16.44	0.50	7.01 ± 0.13
B	0.83	-16.64	0.49	6.96 ± 0.22
C	0.84	-16.53	0.50	7.03 ± 0.30
D	0.84	-17.85	0.48	7.31 ± 0.13
E	0.88	-16.73	0.47	7.13 ± 0.28
<b>Promedio</b>	0.85	-16.84	0.49	7.08 ± 0.21

A pesar de haber conseguido una buena eficiencia comparadas con la literatura, vemos que las OSCs presentan una limitación en cuanto los valores de FF (promedio de 0.49), esto puede deberse a problemas en la interfaz como fenómenos intrínsecos o recombinaciones entre las capas de la OSC [75,76]. Para obtener los valores de las resistencias  $R_s$  y  $R_p$  fue necesario ajustar las curvas J-V con un circuito equivalente para la OSC, en este caso hicimos uso del modelo de diodo simple [79].

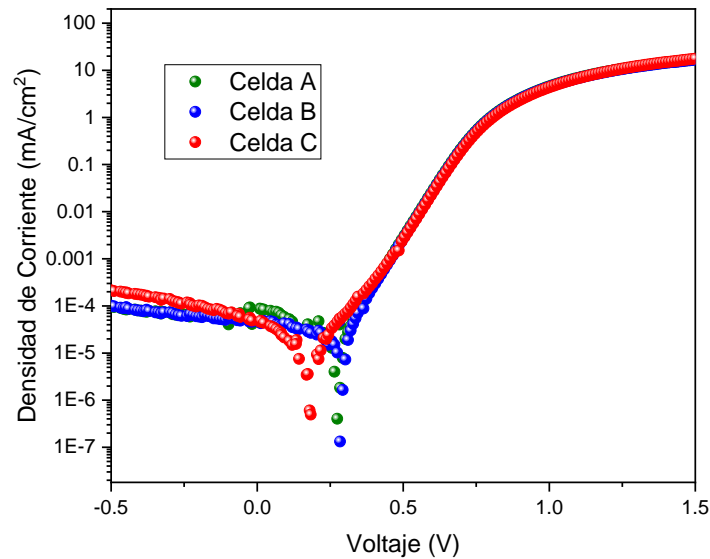


Figura 4.2: Curvas J-V bajo condiciones de iluminación.

Tabla 4.2 Parámetros fotovoltaicos obtenidos haciendo uso del modelo de diodo simple bajo condiciones de iluminación.

Celda	$n$	$J_o \text{ mA/cm}^2$	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Celda A	1.7	$6.928 \times 10^{-8}$	14	95
Celda B	1.8	$8.161 \times 10^{-8}$	13	95
Celda C	1.8	$9.206 \times 10^{-8}$	14	101

Para reportar los valores de  $R_s$  y  $R_p$  fue necesario calcular los valores de  $J_o$  y  $n$  con ayuda de las ecuaciones 2.1 – 2.3. La figura 4.2 muestra las curvas J-V bajo condiciones de iluminación y en la tabla 4.2 se muestran los valores de parámetros fotovoltaicos mencionados anteriormente para tres celdas diferentes (A, B, C).

Estas resistencias  $R_s$  y  $R_p$  juegan un papel importante en la limitación de la FF [80], los valores elevados de  $R_s$  pueden deberse a posibles recombinaciones o acumulación de portadores como consecuencia de un transporte deficiente de la carga entre interfaces de la OSC [81], también puede deberse a una mala calidad de la capa activa BHJ [82]. Otros factores que podrían reducir el FF son las pérdidas de densidad de corriente atribuidas a irregularidades en la morfología y falta de uniformidad en el espesor [83, 84]. Basándonos en reportes previos, observamos que el valor de  $n, J_o, R_p$  es similar a lo reportado por otros autores [80], aún a los de su predecesor PTB7:PC<sub>71</sub>BM [50].

La espectroscopia de impedancia nos permite hacer un análisis y monitoreo más profundo en cuanto los estudios de transporte y recombinación de portadores de carga en los dispositivos basados en PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM [85]. Gracias a la espectroscopia de impedancia podemos obtener información de diferentes procesos que limita la eficiencia de las OSC como almacenamiento de carga, vida útil de portadores, procesos de recombinación y resistividad [86]. En la figura 4.3.a) se muestran las mediciones de impedancia compleja (IS) en forma de diagrama de Nyquist a diferentes polarizaciones de funcionamiento (0 V, 0,3 V, 0,6 V y cerca de  $V_{oc}$ ), estas mediciones se realizaron bajo condiciones de iluminación con sus respectivas simulaciones realizadas en base al circuito equivalente (figura 4.3.b), estos ajustes se realizaron con ayuda del software ZView; adicionalmente se presenta también la impedancia para la OSCs bajo condiciones de oscuridad.

Con las bajas frecuencias se obtiene información de la resistencia de recombinación  $R_1$  y con grandes frecuencias de  $R_s$ [85,86]. Mientras que  $R_s$  está relacionado con la reducción del valor  $J_{sc}$ ,  $R_1$  se relaciona con procesos de recombinación de portadores de carga o fenómenos intrínsecos y  $CPE$  (elemento de fase constante) es un condensador ideal: es importante tener en cuenta que un valor grande de  $R_1$  es mejor para los dispositivos [86].

Los datos obtenidos de espectroscopia de impedancia para la  $R_s$  se asemejan un poco a la literatura [76,87], sin embargo, los valores de  $R_1$  están un poco por debajo, pero, no experimentan una caída tan fuerte como en otros trabajos [76,87].

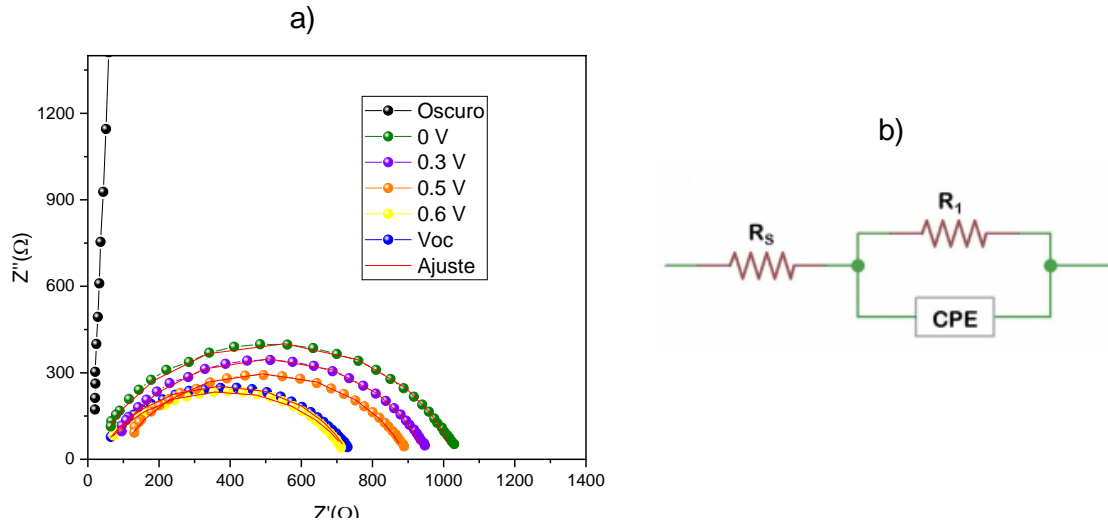


Figura 4.3: a) Medidas de espectroscopia de impedancia en las celdas de PTB7-Th:PC71BM para diferentes voltajes con sus respectivos ajustes (rojo). b) circuito equivalente utilizado para los ajustes de IS.

Tabla 4.3 Parámetros fotovoltaicos obtenidos haciendo uso del modelo de diodo simple bajo condiciones de iluminación.

Muestra	DC bias (V)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
Vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC71BM/PFN/FM	0	2	70
	0.3	4	63
	0.5	6	57
	0.6	2	50
	$V_{oc}$	2	50

La tabla 4.3 muestra los valores de  $R_s$  y  $R_1$  obtenidos en el circuito equivalente a partir de los datos ajustados de la OSC. Como mencionamos anteriormente  $R_1$  nos da información de la recombinación de portadores de carga, el hecho de tener valores de resistencias bajos

nos indica que en el dispositivo se está produciendo una mayor recombinación de portadores de carga. Los valores de  $R_s$  como mencionamos anteriormente son similares a los reportados en otro trabajo [76], sin embargo, su variación sugiere que podría deberse a defectos de fabricación del dispositivo.

Este análisis de espectroscopia de impedancia nos indica que los dispositivos presentan pérdidas eléctricas, esto se hace notario cuando observamos que los valores de FF son bajos. Esta diferencia en algunos parámetros fotovoltaicos como FF y  $R_1$  tomados como referencia anteriormente, puede deberse a un control atmosférico y ambiental más riguroso, además de la mejora en la interfaz ETL/ cátodo gracias a la deposición por evaporación de alto vacío de este último.

## 4.2 Caracterización morfológica

La caracterización por medio de AFM se realizó en dos etapas, en la primera se buscó determinar la rugosidad de la superficie de las diferentes capas involucradas HTL, capa activa, ETL. Por cada capa se presentarán tres imágenes, la imagen a) nos ayudaran a darnos cuenta de la rugosidad de la superficie (una escala de  $10\mu m$ ), la imagen b) nos ayudara a darnos cuenta del espesor de la capa depositada y la imagen c) será su escalón correspondiente.

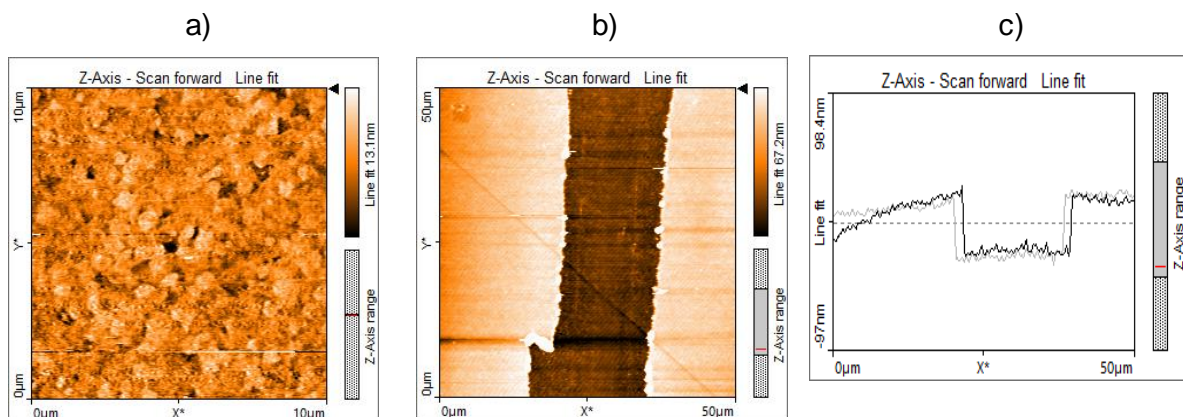


Figura 4.4: De izquierda a derecha imágenes de AFM de morfología, espesor y escalón de una película PEDOT:PSS.

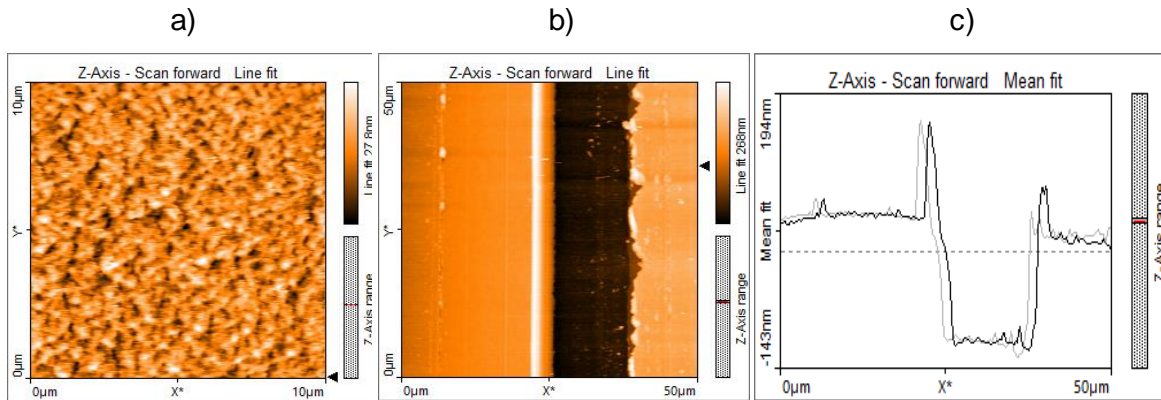


Figura 4.5: De izquierda a derecha imágenes de AFM de morfología, espesor y escalón de PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM.

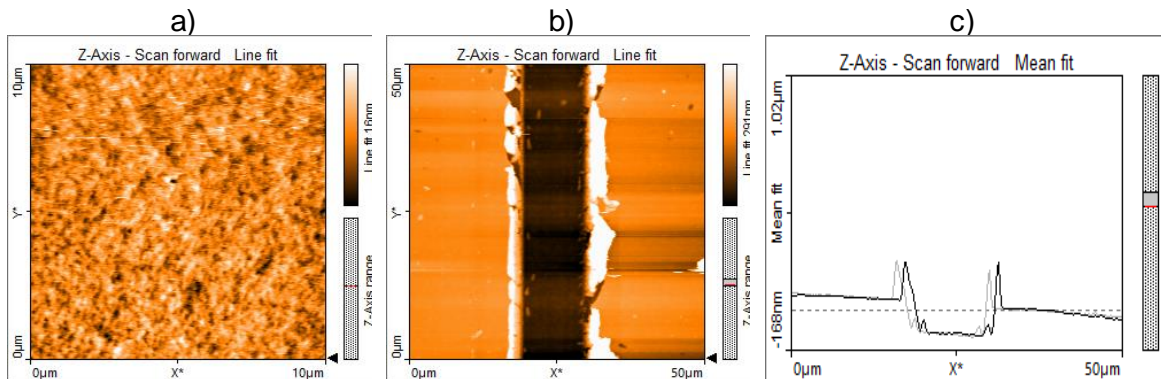


Figura 4.6: De izquierda a derecha imágenes de AFM de morfología, espesor y escalón de una película de PFN.

Las imágenes obtenidas de AFM para la película de PEDOT:PSS (figura 4.4) nos muestran que se obtuvo una rugosidad  $RMS = 4\text{ nm}$  para esta capa, así como un valor de espesor de  $44\text{ nm}$ . En el caso de la película PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM se obtuvo un valor de rugosidad  $RMS = 4\text{ nm}$  y un espesor de  $101\text{ nm}$ . Para finalizar, la película de PFN obtuvo un valor de rugosidad de  $RMS = 2\text{ nm}$  y un espesor de  $9\text{ nm}$ .

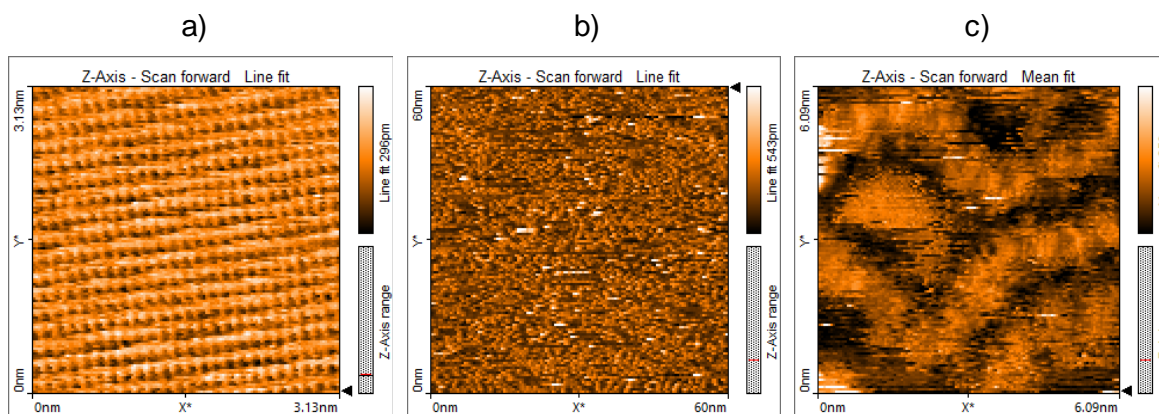
Los valores de rugosidad obtenidos para cada una de las capas están dentro de los reportados por otros autores para cada una de las capas [68, 76, 88], esto nos sugiere que



se han disminuido las probabilidades de presentar pérdidas por posibles trampas de electrones y/o huecos en la superficie de la ETL y HTL respectivamente.

En cuanto a los espesores de las películas depositadas, la mayoría de autores sugieren que el espesor deseado para estas películas delgadas de la OSCs son: HTL  $\approx$  40 nm, capa activa  $<$  100 nm y ETL  $\approx$  5 nm [40], nuevamente vemos que los valores obtenidos para las películas de HTL y capa activa están dentro del rango recomendado por diferentes autores, sin embargo el espesor de la ETL está un poco por encima de lo estimado, este valor nos sugiere que algunos procesos de recombinación pueden ocurrir en esta capa, lo cual respalda los resultados de espectroscopia de impedancia.

La película (monocapa) de PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM se analizó con STM para estudiar el ordenamiento molecular de la misma a nanoescala. Primero los parámetros de exploración se calibraron con un conjunto de imágenes de HOPG (ver Fig.4.7 a), esto con el fin de garantizar la calidad de la punta de STM. Una vez alcanzada la estabilidad bajo condiciones ambientales, se procede a realizar la interfaz líquido/sólido y se espera alrededor de una hora para alcanzar una estabilidad térmica. La figura 4.7 b) y c) también muestran las imágenes de STM, donde se observa unas cadenas con forma de gusano (PTB7-Th) y unos clousters circulares (PC<sub>71</sub>BM) [89].



*Figura 4.7: imágenes de STM (Izquierda) HOPG a una escala de 3.13 nm × 3.13 nm. (Centro) Monocapa de PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, escala de 60 nm × 60 nm, (Derecha) Monocapa de de PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM, escala de 6.09 nm × 6.09 nm,*

El tamaño de escaneo, la corriente túnel ( $I_t$ ) y el potencial aplicado ( $U$ ) fueron: izquierda) (HOPG)  $3.13 \text{ nm} \times 3.13 \text{ nm}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ,  $U = 50.1 \text{ mV}$  (centro)  $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ,  $I_t = 500 \text{ pA}$ ,  $U = 860 \text{ mV}$ , (derecha)  $6.09 \text{ nm} \times 6.09 \text{ nm}$ ,  $I_t = 300 \text{ pA}$ ,  $U = 860 \text{ mV}$ .

En la figura 4.7 b) y c) se pueden observar dominios amorfos para la monocapa, con la ayuda del software Nanosurf Easyscan 2 se pudo determinar que la separación entre cadenas es de ( $\approx 400 \text{ nm}$ ), el grosor de las cadenas de PTB7-Th es de ( $\approx 1.1 \text{ nm}$ ) y el diámetro del PC<sub>71</sub>BM ( $\approx 1.5 \text{ nm}$ ). Con la obtención de estos parámetros pueden ayudar a comprender mejor el arreglo dentro de la capa activa y relacionarlo con el funcionamiento del dispositivo. La figura 4.7 b) muestra pequeñas discontinuidades (valles) entre las cadenas poliméricas, estos espacios pueden provocar trampas de portadores de carga, lo que no permitiría un buen transporte de estos y, por tanto, provocaría una disminución en el PCE del dispositivo.

## Conclusiones

Para las OSCs basadas en PTB7-Th:PC<sub>71</sub>BM se obtuvo un promedio de eficiencia de conversión de energía de 7.03%, lo cual está muy bien comparado con lo que se reporta en la literatura, teniendo en cuenta las condiciones de fabricación, llevadas a cabo fuera de caja de guantes. Es de resaltar que se disminuyeron los costos de fabricación al emplear FM como contra-electrodo, el cual fue depositado mediante la técnica de drop casting mientras que la mayoría de los trabajos reportados emplean cátodos evaporados de Ca, Al, Ag, ZnO.

A pesar de que los parámetros fotovoltaicos de la OSC como  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  son similares a los reportados en la literatura; el valor del  $FF$  está un poco bajo y esto puede deberse principalmente a las condiciones de fabricación, fenómenos de recombinación en las capas la interfaz (ETL/Contra-electrodo) y/o fenómenos intrínsecos de las diferentes capas.

Los estudios eléctricos realizados por medio del modelo de diodo simple nos brindaron información importante respecto a las pérdidas eléctricas de los dispositivos las cuales pueden deberse principalmente a fenómenos de interfaz entre la capa ETL/FM, a pesar de esto, nuestros dispositivos son muy competitivos teniendo en cuenta las condiciones de fabricación.

Los estudios morfológicos realizados con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) nos permitieron garantizar la disminución de pérdidas eléctricas debidas a defectos en la morfología de la superficie como trampas de electrones y/o huecos, esto se ve reflejado en los valores de rugosidad que son muy aceptables comparados con la literatura.

Por medio de STM se pudo determinar el grosor de cada uno de los materiales utilizados en la capa activa, así como la distancia promedio entre cadenas. Con la obtención de dominios grandes y menos espaciados, se proporciona vías que ayudan a una disociación y transporte de portadores de carga más eficiente, disminuyendo así la recombinación de portadores, sin embargo, la no homogeneidad de la monocapa no permite que estos procesos ocurran de forma adecuada.

## Recomendaciones para investigaciones futuras

A partir del trabajo realizado y los resultados obtenidos en esta investigación se propone seguir con un lineamiento de actividades para el Doctorado. Se propone hacer un análisis a nuevos materiales que son aptos para funcionar como capa activa (PM6:Y7) siendo PM6 el polímero donador de electrones y Y7 el polímero aceptor. Los estudios eléctricos y morfológicos son cruciales para el rendimiento de las OSC con configuración BHJ. La técnica de espectroscopia de impedancia nos brinda información de fenómenos intrínsecos, fenómenos de recombinación y vida útil de portadores mientras que las técnicas de sondas de barrido (AFM y STM) nos dan cuenta de la morfología a nanoescala. Ambas técnicas son importantes desarrollar nuevas metodologías y estrategias que nos permitan mejorar la eficiencia en conversión en las OSC.

## Referencias

- [1] C. M. Joseph, "Preparation and Characterization of P3Ht-Pcbm," *International Journal of Electrical and Electronics Engineering (IJEEE)* 1 no. 4, (2012) 13–15.
- [2] S. Lizin, S. Van Passel, E. De Schepper, W. Maes, L. Lutsen, J. Manca, and D. Vanderzande, "Life cycle analyses of organic photovoltaics: a review," *Energy & Environmental Science* 6 no. 11, (2013) 3136. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee42653j>.
- [3] Enerdata, Anuario estadístico mundial de energía 2021 <https://datos.enerdata.net/electricidad/datos-consumo-electricidad-hogar.html> (acceso Octubre 26, 2021)
- [4] Deloitte, "El futuro del sector de energía eléctrica global. Cómo prepararse para las oportunidades y amenazas emergentes," <https://www2.deloitte.com/mx/es/pages/energy-and-resources/articles/futuro-energia.html>.
- [5] J.L. Maldonado and E. Pérez Gutiérrez, "Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas," *Entreciencias* 1 no.1, (2013) 19–29.
- [6] B. Du, R. Yang, Y. He, F. Wang, and S. Huang, "Nondestructive inspection, testing and evaluation for Si-based, thin film and multi-junction solar cells: An overview," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 no. May, (2017) 1117–1151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.017>.
- [7] M. Gil, A. Soto, J. Usma, O. Gutiérrez. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- [8] "Sonora podría abastecer de energía a todo México con tecnología fotovoltaica." <http://conacytprensa.mx/index.php/tecnologia/energia/329-reportaje-con-la-radiacion-solar-que-recibe-el-1-de-sonora-se-podria-generar-energia-suficiente-para-todo-el-pais>
- [9] A. Coz, J. Villaseñor. (2003). Tratamiento de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa: procesos de oxidación avanzada. En: *Ingeniería Química*. Madrid 358, 104-114.
- [10] B. Kippelen, J.-L. Brédas, Organic photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 251-261. doi:10.1039/b812502n.
- [11] A. Khalil, Z. Ahmed, F. Touati, M. Masmoudi, Review on organic solar cells, in: 2016 13th Int. Multi-Conference Syst. Signals Devices, IEEE, (2016) 342–353. doi:10.1109/SSD.2016.7473760.
- [12] Y. Lin, A. Magomedov, Y. Firdaus, D. Kaltsas, A. El-Labban, H. Faber, D.R. Naphade, E. Yengel, X. Zheng, E. Yarali, et al. 18.4% organic solar cells using a high ionization energy self-assembled monolayer as hole extraction interlayer. *ChemSusChem* 14 (17). (2021) 3569-3578. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100707>.

- [13] Y. Cui, Y. Xu, H. Huifeng, P. Bi, L. Hong, J. Zhang, Y. Zu, T. Zhang, J. Qin et al. Single-Junction organic photovoltaic cell with 19% Efficiency. *Advanced Materials* 33 (41). (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202102420>.
- [14] N.R.E. Laboratory, Best Research-Cell Efficiencies, (2021) <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev211011.pdf> (acceso Octubre 26, 2021)
- [15] R. Po, A. Bernardi, A. Calabrese, C. Carbonera, G. Corso, A. Pellegrino, From lab to fab: 81 How must the polymer solar cell materials design change?-an industrial perspective, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 925–943. doi:10.1039/c3ee43460e
- [16] J.-E. Carlé, M. Helgesen, M.-V. Madsen, E. Bundgaard, F.C. Krebs, Upscaling from single cells to modules – fabrication of vacuum- and ITO-free polymer solar cells on flexible substrates with long lifetime, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 1290–1297. doi:10.1039/C3TC31859A.
- [17] United Nations Environment Programme (UNEP), Global environment outlook (GEO year book 2004/5), Web site: [www.unep.org/geo/yearbook](http://www.unep.org/geo/yearbook).
- [18] N. Ge, “An overview on P3HT : PCBM , the most efficient organic solar cell material so far.,” *Solid State Physics* no. Fig 1, (2009) 1–11. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en{%&}btnG=Search{%&}q=intitle:An+overview+on+P3HT+:+PCBM+ ,+the+most+efficient+organic+solar+cell+material+so+far+ .{%#}5>.
- [19] P. P. Kumavat, P. Sonar, and D. S. Dalal, “An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 no.~July 2016, (2017) 1262–1287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.011>.
- [20] C. S. Lai, Y. Jia, L. L. Lai, Z. Xu, M. D. McCulloch, and K. P. Wong, “A comprehensive review on large-scale photovoltaic system with applications of electrical energy storage,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 no.~May, (2017) 439–451. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.078>.
- [21] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee, Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7821–7861. doi:10.1002/adma.201601197.
- [22] J. McMurry. *Química Orgánica*, 9ª Edición, Cengage Learning, México, 2017
- [23] S.-R. Marder, K.-S. Lee, eds., *Photoresponsive Polymers II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008. ISBN: 978-3-540-69454-0.
- [24] H. Hoppe, N.-S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1924– 1945. doi:10.1557/JMR.2004.0252.
- [25] O. Ostroverkhova, *Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications*, *Chem. Rev.* 116 (2016) 13279–13412. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00127.

- [26] M. D. Marín. "Polímeros semiconductores  $\pi$ -conjugados con unidades aceptoras y dadoras de electrones de interés en células fotovoltaicas. Estudio teórico de su estructura molecular y propiedades opto-electronicas". Tesis de Licenciatura. Jaén, Andalucía, España:Universidad de Jaén., Jul. 2014.
- [27] W.-C.-H. Choy, Organic Solar Cells, Springer London, London, 2013. ISBN: 978-1-4471-4823-4.
- [28] O.-A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A.-S. Biris, Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement, Part. Sci. Technol. 31 (2013) 427–442. doi:10.1080/02726351.2013.769470.
- [29] D. Môn, A. M. Higgins, P. Gutfreund, and D. James, "Mixing in PCBM/P3HT bilayers, using in situ and ex situ neutron reflectivity," Journal of Materials Research (2017).
- [30] H. Hwang, H. Lee, S. Shafian, W. Lee, J. Seok, K. Ryu, D. Yeol Ryu, and K. Kim, "Thermally Stable Bulk Heterojunction Prepared by Sequential Deposition of Nanostructured Polymer and Fullerene," Polymers 9 no. 9, (2017) 456. <http://www.mdpi.com/2073-4360/9/9/456>.
- [31] Y. Jang, Y. Ju Cho, M. Kim, J. Seok, H. Ahn, and K. Kim, "Formation of Thermally Stable Bulk Heterojunction by Reducing the Polymer and Fullerene Intermixing," Scientific Reports 7 no. 1, (2017) 9690. <http://www.nature.com/articles/s41598-017-09167-4>.
- [32] C. Cui, Z. He, Y. Wu, X. Cheng, H. Wu, Y. Li, Y. Cao, W.-Y. Wong, High-performance polymer solar cells based on a 2D-conjugated polymer with an alkythio side-chain, Energy & Environmental Science 9 (2016) 885-891, <https://doi.org/10.1039/c5ee03684d>.
- [33] L. Zhao, S. Zhao, Z. Xu, B. Qiao, D. Huang, X. Xu, Two effects of 1,8-diiodooctane on PTB7-Th:PC71BM polymer solar cells, Org. Electron. 34 (2016) 188–192. doi:10.1016/j.orgel.2016.04.014.
- [34] O.-M. Awartani, B. Gautam, W. Zhao, R. Younts, J. Hou, K. Gundogdu, H. Ade, Polymer non-fullerene solar cells of vastly different efficiencies for minor side-chain modification: impact of charge transfer, carrier lifetime, morphology.
- [35] Z. Wang, Z. Hong, T. Zhuang, G. Chen, H. Sasabe, D. Yokoyama, J. Kido, High fill factor and thermal stability of bilayer organic photovoltaic cells with an inverted structure, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 053305 (5 p.). doi:10.1063/1.4907399.
- [36] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, D. E. Markov, Adv. Mater. 2007, 19, 1551.
- [37] A. Moliton, J. M. Nunzi, Polym. Int. 2006, 55, 583
- [38] J.L. Bredas, J.E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, Molecular understanding of organic solar cells: the challenges, Acc Chem Res 42 (2009) 1691-1699, <https://doi.org/10.1021/ar900099h>.

- [39] K.A. Mazzi, C.K. Luscombe, The future of organic photovoltaics, *Chem Soc Rev* 44 (2015) 78-90, <https://doi.org/10.1039/c4cs00227j>.
- [40] M. Seri, F. Mercuri, G. Ruani, Y. Feng, M. Li, Z-X. Xu and M. Muccini. Toward Real setting applications of organic and perovskite solar cells: A comparative review. *Energy Technology*. 9 (2021) 2000901. DOI: 10.1002/ente.202000901
- [41] C.H. Wallace. *Organic Solar Cells*. Springer-Verlag London, 1 ed., 2013.
- [42] J. Huang and H. Huang, *Introduction to Organic Solar Cells*. 2014.
- [43] M. Pagliaro, G. Palmisano, and R. Ciriminna. *Flexible Solar cells*. Weinheim: WILEYVCH Verlag GmbH Co. KGaA, pp. 85–88.
- [44] B. Kippelen and J.L. Brédas. “Organic photovoltaics”. In: *Energy Environ. Sci.* 2 (2009), pp. 251–261.
- [45] W. J. Potscavage, A. Sharma, and B. Kippelen. “Critical interfaces in organic solar cells and their influence on the open-circuit voltage”. In: *Acc. Chem. Res.* 42.11 (2009), pp. 1758–1767.
- [46] Reference Air Mass 1.5 Spectra. URL: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectraam1.5.html>.
- [47] K. Anagnostou, M.M. Stylianakis, K. Petridis, E. Kymakis, Building an Organic Solar Cell: Fundamental Procedures for Device Fabrication, *Energies* 12 (2019), <https://doi.org/10.3390/en12112188>.
- [48] F. Salinas. “Optimization of organic solar cells (OPV devices) based on the semiconductor polymers MEH-PPV, P3HT and PIDT-PhanQ using PCBM as electron donor”. PhD thesis. León, Guanajuato, México: Centro de investigaciones en óptica A. C., Sept. 2013.
- [49] Y. Gao, M. Liu, Y. Zhang, Z. Liu, Y. Yang, and L. Zhao, “Recent development on narrow bandgap conjugated polymers for polymer solar cells,” *Polymers* 9 no. 2, (2017).
- [50] M. D Barreiro. “Factors that affect the lifetime of PTB7:PC<sub>71</sub>BM-Based solar cells using field’s metal as top electrode”. Tesis Ph.D. León, Guanajuato, México: Centro de investigaciones en óptica A. C., Abril 2018.
- [51] Barsoukov and J. R. Macdonald. *Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications*. USA: John Wiley & Son, Inc., pp. 1–20.
- [52] B. J. Leever et al. “In situ characterization of lifetime and morphology in operating bulk heterojunction organic photovoltaic devices by impedance spectroscopy”. In: *Adv. Energy. Mater.* 2 (2012), pp. 120–128



- [53] M. Marrese, V. Guarino, L. Ambrosio, Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool to Address Scaffold Design in Tissue Engineering, *J Funct Biomater* 8 (2017), <https://doi.org/10.3390/jfb8010007>.
- [54] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys Rev Lett* 56 (1986) 930-933, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [55] I. Szlufarska, M. Chandross, R.W. Carpick, Recent advances in single-asperity nanotribology, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008), <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/12/123001>.
- [56] I. Caballero-Quintana. "Analysis of organic solar cells films through scanning probe microscopies". Tesis Ph.D. León, Guanajuato, México: Centro de investigaciones en óptica A. C., Mayo 2020.
- [57] P.K. Hansma, J. Tersoff, Scanning tunneling microscopy, *Journal of Applied Physics* 61 (1987) R1-R24, <https://doi.org/10.1063/1.338189>.
- [58] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* 49 (1982) 57-61, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57>.
- [59] J. Tersoff, D.R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, *Phys Rev B Condens Matter* 31 (1985) 805-813, <https://doi.org/10.1103/physrevb.31.805>.
- [60] J. Tersoff, D.R. Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, *Physical Review Letters* 50 (1983) 1998-2001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1998>.
- [61] J.-F. Jia, W.-S. Yang, Q.-K. Xue, Scanning Tunneling Microscopy, *Handbook of Microscopy for Nanotechnology* 2005, pp. 55-112.
- [62] S. De Feyter, F.C. De Schryver, Self-assembly at the liquid/solid interface: STM reveals, *J Phys Chem B* 109 (2005) 4290-4302, <https://doi.org/10.1021/jp045298k>.
- [63] E. Mena-Osteritz, M. Urdanpilleta, E. El-Hosseiny, B. Koslowski, P. Ziemann, P. Bauerle, STM study on the self-assembly of oligothiophene-based organic semiconductors, *Beilstein J Nanotechnol* 2 (2011) 802-808, <https://doi.org/10.3762/bjnano.2.88>.
- [64] J.A. Munninghoff, J.A. Elemans, Chemistry at the square nanometer: reactivity at liquid/solid interfaces revealed with an STM, *Chem Commun (Camb)* 53 (2017) 1769-1788, <https://doi.org/10.1039/c6cc07862a>.
- [65] C. Wagner, R. Franke, T. Fritz, Evaluation of I(V) curves in scanning tunneling spectroscopy of organic nanolayers, *Physical Review B* 75 (2007), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235432>.
- [66] D. Barreiro-argüelles, G. Ramos-ortiz, J.L. Maldonado, E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-borja, and A. Alvarez-Fernández, "PTB7 : PC 71 BM-based Solar Cells Fabricated with the

Eutectic Alloy Field 's Metal as an Alternative Cathode and the Influence of an Electron Extraction layer,".

[67] O. Amargós-Reyes, J.-L. Maldonado, D. Romero-Borja, D. Barreiro-Argüelles, I. CaballeroQuintana, O. Barbosa-García, J.A. Gaspar, Organic photovoltaic cell analysis through quantum efficiency and scanning tunneling microscopy of the donor/blend as an active film, *Journal of Materials Science* 54 (2018) 2427-2445, <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2956-2>.

[68] I. Caballero-Quintana, D. Romero-Borja, J.L. Maldonado, J. Nicasio-Collazo, O. AmargosReyes, A. Jimenez-Gonzalez, Interfacial Energetic Level Mapping and Nano-Ordering of Small Molecule/Fullerene Organic Solar Cells by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, *Nanomaterials* 10 (2020) 427, <https://doi.org/10.3390/nano10030427>

[69] I. Caballero-Quintana, J.L. Maldonado, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, J. Valenzuela- Benavides, A. Bousseksou, Semiconducting Polymer Thin Films Used in Organic Solar Cells: A Scanning Tunneling Microscopy Study, *Advanced Electronic Materials* 5 (2019) 1800499, <https://doi.org/10.1002/aelm.201800499>.

[70] J. Nicasio-Collazo, J.-L. Maldonado, J. Salinas-Cruz, D. Barreiro-Argüelles, I. CaballeroQuintana, C. Vázquez-Espinosa, D. Romero-Borja, Functionalized and reduced graphene oxide as hole transport layer and for use in ternary organic solar cell, *Opt. Mater.* 98 (2019) 15, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109434>.

[71] B. Ebenhoch et al. "Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PT B7 and PC71BM and its influence on device performance". In: *Org. Electron.* 22 (2015), pp. 62–68.

[72] P. P. Boix et al. "Current-voltage characteristics of bulk heterojunction organic solar cells: connection between light and dark curves". In: *Adv. Energy Mater* 1 (2011), pp. 1073– 1078.

[73] G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Surf. Sci.* 126 (1983) 236–244. doi:10.1016/0039-6028(83)90716-1.

[74] N.-T.-N. Ha, T.-G. Gopakumar, N.-D.-C. Yen, C. Mende, L. Smykalla, M. Schlesinger, R. Buschbeck, T. Ruffer, H. Lang, M. Mehring, M. Hietschold, Ester formation at the liquid–solid interface, *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 (2017) 2139–2150. doi:10.3762/bjnano.8.213.

[75] D. Bahro, M. Wilck, A. Mertens, B. Ebenhoch, E. von Hauff, & A. Colsmann. Organic tandem solar cells: How impedance analyses can improve the quality of external quantum efficiency measurements. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(10) (2018), 763-777. <https://doi.org/10.1002/pip.3015>

[76] J. Wang, C. Li, R. MacKenzie, S. Wen, Y. Liu, P. Ma, G. Wang, W. Tian, S. Ruan. Polyelectrolyte interlayers with a broad processing window for high efficiency inverted organic solar cells towards mass production. *Journal of materials chemistry A* (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ta05992f>.

- [77] C. Li, Q. Yue, H. Wu, B. Li, H. Fan, X. Zhu. Small bandgap non-fullerene acceptor enables efficient PTB7-Th solar cell with near 0 eV HOMO offset. *Journal of energy chemistry* 52 (2021) 60-66 DOI: 10.1016/j.jechem.2020.03.058.
- [78] G. Lakhotiya, N. Belsare, S. Arbuji, B. Kale, A. Rana. Enhanced performance of PTB7-Th:PCBM based active layers in ternary organic solar cells. *RSC Advances*, 9 (2019), págs. 7457 – 7463. <https://doi.org/10.1039/C8RA08919A>.
- [79] Z. Li, K. Ho Chiu, R. Shahid Ashraf, S. Fearn, R. Dattani, H. Cheng Wong, C.-H. Tan, J. Wu, J. T. Cabral, and J. R. Durrant, "Toward Improved Lifetimes of Organic Solar Cells under Thermal Stress: Substrate-Dependent Morphological Stability of PCDTBT:PCBM Films and Devices," *Scientific Reports* 5 no. March, (2015) 15149. <http://www.nature.com/articles/srep15149>.
- [80] J. Nelson. *The physics of solar cells*. London, UK: Imperial college press.
- [81] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, V. Dyakonov, S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 115306 (8 p.). doi:10.1103/PhysRevB.82.115306.
- [82] G. del Pozo, B. Romero, B. Arredondo, Evolution with annealing of solar cell parameters modeling the S-shape of the current–voltage characteristic, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 104 (2012) 81–86. doi:10.1016/j.solmat.2012.04.048.
- [83] W. Jeong et al. "Reduction of collection efficiency of charge carriers with increasing cell size in polymer bulk heterojunction solar cells". In: *Adv. Func. Mater.* 21 (2011), p. 342.
- [84] N. Agrawal et al. "Efficient up-scaling organic solar cells". In: *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells* 157 (2016), p. 960.
- [85] E. von Hauff, Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 11329–11346. doi:10.1021/acs.jpcc.9b00892.
- [86] A. Guerrero, N.-F. Montcada, J. Ajuria, I. Etxebarria, R. Pacios, G. Garcia-Belmonte, E. Palomares, Charge carrier transport and contact selectivity limit the operation of PTB7-based organic solar cells of varying active layer thickness, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 12345 (10 p.). doi:10.1039/c3ta12358h.
- [87] O. Amargós-Reyes. "Analysis through EQE and STM of organic solar cells, base don PTB7, PTB/-Th and PBDB-T donors". Tesis Ph.D. León, Guanajuato, México. Dic. 2019
- [88] H. Park, S. Chang, X. Zhou, J. Kong, T. Palacios, and S. Gradeak, "Flexible graphene electrode-based organic photovoltaics with record-high efficiency," *Nano Letters* 14 no. 9, (2014) 5148–5154.
- [89] A. Lombana, N. Battaglini, S. Zrig, J. Lagoute, A. Chevillot-Biraud, P. Lang. Nanoscale Mapping of Photo-Induced Charge Carriers Generated at Interfaces of a Donor/Acceptor

2D-Assembly by Light-Assisted-Scanning Tunneling Microscopy. *Advanced Materials Interfaces* 7 (22). (2020) 2001325. <https://doi.org/10.1002/admi.202001325>.