



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.

“ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE EFICIENTES CELDAS SOLARES ORGÁNICAS (OSCs) BASADAS EN DONADOR-ACEPTOR DE NUEVA GENERACIÓN”

Versión definitiva. Incluye cambios sugeridos por revisores.



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

Presenta: Abril Esmeralda Dzib Chalé

Director de Tesis: Dr. José Luis Maldonado Rivera

Vo. Bo. Dr. José Luis Maldonado Rivera.

León · Guanajuato · México

Agosto 2023

A mis padres, hermana y sobrina.

Agradecimientos

A Dios por darme la vida.

A mis padres Mateo y Silvia por todo su apoyo y amor brindado en toda mi formación académica y personal. A mi hermana Yazumi por todo la motivación y consejos brindados a lo largo de mi vida. A mi sobrina que, sin saberlo, me motivaba a seguir con sus pequeñas palabras de aliento. A mi abuela Elda, que no pudo ver que cumpliera este sueño, pero siempre me enseñó a luchar sin importar las dificultades.

Al Dr. José Luis Maldonado Rivera por todo su apoyo, ayuda, paciencia y por guiarme todo este tiempo para la realización de esta tesis. Al Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) por el apoyo y muy especialmente al técnico Martín Olmos por su tiempo y brindarme las facilidades necesarias.

Al Dr. Burgelman del Departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS) de la Universidad de Gante, Bélgica por la autorización del software SCAPS-1D. A la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad León, Universidad Nacional Autónoma de México (ENES-UNAM) y a la Dra. Olivia Amargós Reyes por las nanopartículas brindadas. A Ma. Palma Tirado por la caracterización TEM.

A mis compañeros de laboratorio Andrés, Alvaro, Jonatan, Sara, Julio y Yaily, por su apoyo y recomendaciones brindadas. A mis amigos adquiridos en esta maestría que me permitieron vivir experiencias únicas, así como muy buenos momentos.

A la Dra. Elda por permitirme involucrarme en la ciencia y despertar ese interés en mí. A la Dra. Alicia por alentarme a seguir en el mundo científico.

A Jeovani por todo su tiempo y darme algunas herramientas prácticas.

Al Centro de Investigaciones en Óptica, por permitirme realizar mis estudios de posgrado en sus instalaciones y de esta forma, brindarme la oportunidad de superarme. A Christian Albor por las caracterizaciones SEM. Asimismo, quiero agradecer a los profesores e investigadores que dedicaron su tiempo para presentarme nuevos aprendizajes. Finalmente, agradezco al CONAHCyT por la beca de maestría proporcionada.

Se agradece también a los proyectos siguientes por apoyo económico parcial:

CONACHyT a través del “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos” (LNMG) y FORDECyT-PRONACES-CONACyT (51472). A DGAPA-UNAM a través del proyecto PAPIIT (IN112921).

Resumen.

En el presente trabajo se fabricaron celdas solares orgánicas (OSCs) basadas en PM6:Y7 con el objetivo de obtener altas eficiencia de conversión promedio (PCE) (PCE = 9-11%), en donde PM6 es el polímero donador y Y7 es el aceptor no-fulerénico. La arquitectura que se utilizó para los dispositivos fue directa: vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN/FM. Para la fabricación de las OSCs se utilizó el depósito por spin-coating en condiciones atmosféricas ambientales.

Las pruebas que se realizaron como parte de la caracterización de las OSCs fueron las curvas J-V, caracterización morfológica y de espesores con la técnica de microscopio de fuerza atómica para cada capa de la OSC, complementándose con microscopía electrónica de barrido. Las nanopartículas usadas para el dopaje en la capa activa de las OSCs fueron analizadas con microscopía electrónica de transmisión para obtener su tamaño. Adicionalmente, se realizó una simulación en el software SCAPS-1D para tener una previsualización teórica del comportamiento y las eficiencias que se tendrían con las OSCs previo a su fabricado con la configuración antes mencionada.

Se realizó un dopamiento en la capa activa de la OSC con nanopartículas de MoS₂ y Ag₂S para incrementar la eficiencia por medio de varios efectos óptico-físicos. Las OSCs presentaron una PCE = 9.11% sin dopar la capa activa; la cual incrementó a 10.19% al añadir nanopartículas de MoS₂ y a 9.68% con nanopartículas de Ag₂S en la capa activa, aumentando un 11.85% el rendimiento de la OSC para el caso de las nanopartículas de MoS₂ y 6.25% para el caso de las nanopartículas de Ag₂S, demostrando el efecto que las nanopartículas tienen en la capa activa atribuyéndose al mejoramiento del transporte y difusión de las cargas.

Abstract.

In the present work, organic solar cells (OSCs) based on PM6:Y7 with the objective of obtaining high power conversion efficiency (PCE) (PCE = 9-11%), using PM6 polymer as a donor and Y7 as the non-fullerene acceptor, were fabricated. The architecture was glass/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN/FM, organic layers were deposited through spin-coating technique under regular atmospheric conditions.

Characterizations for the OSCs were the J-V curve, morphological and film thickness issues with the atomic force microscopy for each layer of the OSC, complemented with scanning electron microscopy. Nanoarchitectures, used in the active film of the OSCs, were analyzed with transmission electron microscopy to obtain their sizes. OSCs simulation was previously performed (before fabrication) by using SCAPS-1D software to have a theoretical prevision of the OSCs efficiency.

The active layer was doped with MoS₂ and Ag₂S nanoparticles (NPs) to increase efficiency due to the effect of this nanoarchitecture. Fabricated OSCs reached a PCE = 9.11% for control devices, this efficiency increased to a PCE = 10.19% when adding MoS₂ nanospheres and 9.68% with Ag₂S NPs, increasing the OSC performance by 11.85% for the case of MoS₂ nanospheres and 6.25% with Ag₂S NPs, demonstrating the effect that nanoparticles have on the active layer, attributed to the improvement of transport and diffusion of charges.

Contenido (índice).

Agradecimientos.....	3
Resumen.....	5
Abstract.....	6
Contenido (índice).....	7
Introducción.....	12
Capítulo 1.....	12
Energía solar.....	13
Generaciones de celdas solares.....	13
1.1 Objetivos.....	16
Objetivo General.....	16
Objetivos específicos.....	17
1.2 Metas.....	17
Marco teórico.....	18
Capítulo 2.....	18
Semiconductores orgánicos.....	18
Celdas solares orgánicas.....	19
Arquitectura de una OSC.....	20
Estructura de una OSC configuración BHJ.....	22
Funcionamiento de una OSC.....	26
Caracterización de la celda.....	28
Curva densidad de corriente y voltaje.....	28
Caracterización morfológica.....	30
Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	30
Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	31
Microscopio de transmisión de electrones (TEM).....	33
Nanopartículas metálicas en OSCs.....	34
Sulfuro de Plata (Ag ₂ S).....	35
Disulfuro de Molibdeno (MoS ₂).....	36
Simulador SCAPS-1D.....	37
Procedimiento experimental.....	40

Capítulo 3.....	40
Materiales.....	40
Fabricación de la OSC.....	41
Depósito y tratamiento térmico de las capas de la OSC.....	41
Simulación de celda.....	43
Caracterización de la OSC.....	45
Caracterización eléctrica.....	45
Caracterización morfológica y espesores.....	45
Resultados y discusión.....	47
Capítulo 4.....	47
Parámetros fundamentales (curva J-V).....	47
Caracterización morfológica con AFM.....	51
Caracterización de grosores con SEM.....	52
OSCs dopadas en la capa activa.....	55
Nanopartículas de Ag ₂ S.....	61
Caracterización SEM.....	61
Nanoesferas de MoS ₂	63
Caracterización EDS.....	63
Caracterización TEM.....	63
Conclusiones.....	65
Perspectivas y recomendaciones.....	66
Referencias.....	67

Índice de figuras.

Figura 1.1: Tipos de energías renovables y energías no renovables. Imagen tomada de [83].	12
Figura 1.2: Mejores eficiencias en celdas solares reportadas de 1976 a 2023 [17].	15
Figura 1.3: Potenciales usos de las OSCs a) edificios con ventanas de OSCs, b) OSCs flexibles [20] y c) mochila que usa OSCs como cargador [21].	16
Figura 2.1: a) Niveles de energía de semiconductor orgánico y b) niveles de energía de semiconductor inorgánico.....	19
Figura 2.2: a) Esquema del interfaz donador-aceptor. Basada en [25] y b) funcionamiento de una OSC [84].	20

Figura 2.3 a) configuración directa y b) configuración inversa. Basada en [85]. ...	21
Figura 2.4: Configuración de OSC a) una sola capa; b) bicapa; c) heterounión de volumen.....	22
Figura 2.5: Estructura química del PEDOT:PSS [6].	23
Figura 2.6: Estructuras químicas a) P3HT, b) PCPDTBT y c) PCBM [86].....	24
Figura 2.7: Estructura química de a) donador PM6, b) aceptor Y7 [13] y c) donador D18 y d) aceptor Y6 [87].	25
Figura 2.8: Estructura química del a) PFN y b) PDINO y c) PFN-Br [88].	26
Figura 2.9: Esquema del funcionamiento de una OSC. Basada en [32].	28
Figura 2.10: Curva J-V con los parámetros eléctricos. Gráfica basada en [89].....	29
Figura 2.11: Esquema de funcionamiento del AFM [90].....	31
Figura 2.12: Diseño esquemático del SEM [46].	32
Figura 2.13: Esquema funcionamiento del TEM [91].....	33
Figura 2.14: Efecto LSPR [32,92].....	34
Figura 2.15: Estructura esquemática del Ag ₂ S [93].....	36
Figura 2.16: Estructura esquemática del MoS ₂ [54].	37
Figura 2.17: panel de control del software SCAPS-1D.....	38
Figura 3.1: a) Configuración de la OSC fabricada y b) diagrama energético de los materiales.....	40
Figura 3.2: Esquema ilustrativo del proceso de síntesis de MoS ₂ [58]	42
Figura 3.3 Esquema del proceso de síntesis de Ag ₂ S [59].....	43
Figura 3.4: Celda teórica vista desde SCAPS-1D.	44
Figura 4.1: Curvas J-V de OSCs experimental y simulada, donde celda 1,2,3 y 4 son las celdas experimentales con configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN/FM.	48
Figura 4.2: Película de PEDOT:PSS: a) rugosidad con RMS=2 nm, b) espesor de 39 nm y c) escalón.	51
Figura 4.3: Película de PM6:Y7: a) rugosidad con RMS=2 nm, b) espesor de 96 nm y c) escalón	52
Figura 4.4: Película de PFN: a) rugosidad con RMS= 2nm, b) espesor de 9 nm y c) escalón.....	52
Figura 4.5: Corte transversal con configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN de izquierda a derecha vista en SEM.	53
Figura 4.6: Eficiencia cuántica externa EQE de la OSC con configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN/FM (curva negra) y densidad de corriente (curva roja) obtenida con la ecuación 2.5.....	54
Figura 4.7: a) espectro UV-Vis normalizado de absorbancia del PM6 y Y7 [74] y b) espectro de la mezcla (fuente propia).	55
Figura 4.8: Curva promedio J-V de OSCs basadas en PM6:Y7 (referencias y dopadas).	56
Figura 4.9: Capa activa (PM6:Y7) con nanopartículas de Ag ₂ S a a) 50 μm y b) 5 μm.	61
Figura 4.10: Imágenes SEM de las nanopartículas de Ag ₂ S.....	62

Figura 4.11: EDS de las nanopartículas de Ag ₂ S.....	62
Figura 4.12 EDS de las nanoplacas de MoS ₂	63
Figura 4.13: TEM de las nanoesferas de MoS ₂ a escala de a) 200 nm, b) 100 nm. Las nanoesferas presentan un diámetro aproximado de 50 nm.....	64

Índice de tablas.

Tabla 3-1: Parámetros necesarios para la simulación en SCAPS-1D.....	44
Tabla 4-1: Parámetros de OSCs basadas en PM6:Y7 (experimental y teórico)....	48
Tabla 4-2: Parámetros obtenidos de las OSCs basadas en PM6:Y7 (referencia).	57
Tabla 4-3: Parámetros obtenidos de las OSCs basadas en PM6:Y7 con nanoesferas de MoS ₂ en su capa activa a concentraciones de dopaje de 1 y 2%.	58
Tabla 4-4: Parámetros obtenidos de las OSCs basadas en PM6:Y7 con nanopartículas de Ag ₂ S en su capa activa.....	60

Abreviaturas

Organic Solar Cells (OSCs)

National Renewable Energy Laboratory (NREL)

Power Conversion Efficiency (PCE)

Fill Factor (FF)

Short circuit current density (J_{sc})

Open circuit voltaje (V_{oc})

Bulk-heterojunction (BHJ)

Hole transport layer (HTL)

Electron transport layer (ETL)

Highest occupied molecular orbital (HOMO)

Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

Non-fullerene acceptors (NFAs)

Field's metal (FM)

Introducción.

Capítulo 1

Uno de los principales factores que tienen influencia en el crecimiento social es el sistema eléctrico de energía. En la actualidad, las principales fuentes de energía provienen de combustibles fósiles como lo son el petróleo, gas natural y carbón; sin embargo, estas fuentes causan un efecto negativo en el medio ambiente a largo plazo, por lo que se han estado buscando alternativas para la generación de electricidad.

Una de las alternativas a los combustibles fósiles para combatir los problemas ambientales son las energías renovables, las cuales se pueden considerar como aquellas fuentes de energía que tienen la característica principal de reponerse a un ritmo igual o superior al que son consumidas [1].

En 2020 la generación de energía proveniente de energías renovables a nivel mundial fue de 260 gigawatts (GW) esperando que para el año 2030 se logre una generación de 10,700 GW [2]. Algunas de las fuentes de energía renovable más comunes son: bioenergía, energía eólica, energía geotermal y energía solar [3] siendo esta última una de las más desarrolladas para la generación de energía eléctrica debido a que la captación de luz es limpia y eficiente [4], ver Fig. 1.1.



Figura 1.1: Tipos de energías renovables y energías no renovables. Imagen tomada de [83].

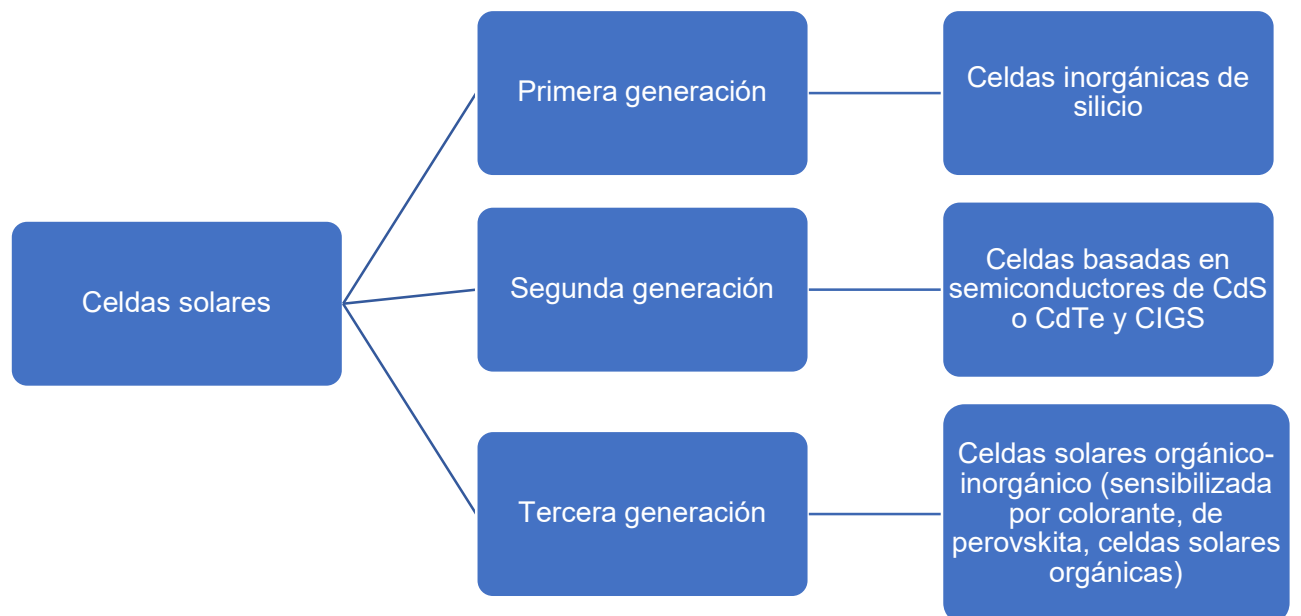
Energía solar

Principalmente existen 3 grandes tipos de energía solar; energía térmica (utilizada para la calefacción), energía por concentración (usando medios ópticos) y energía fotovoltaica (por conversión directa de la luz solar mediante celdas fotovoltaicas) [5]. Este último tipo de energía ha tomado gran relevancia, generando la energía con los dispositivos de celdas solares siendo consideradas las de silicio como la primera generación de celdas solares [6].

Las celdas solares son dispositivos basados en semiconductores que convierten la energía solar en electricidad a través del fenómeno de conversión de energía fotovoltaica: se absorbe la luz solar y convierte en energía eléctrica cuando cargas eléctricas fotogeneradas se mueven en los materiales semiconductores y se colectan en los electrodos [7].

Generaciones de celdas solares.

Existen diferentes generaciones de celdas solares (por su orden de aparición) las cuales se presentan en el siguiente esquema.



Las celdas solares que dominan el mercado fotovoltaico son las celdas hechas a base de silicio (semiconductor inorgánico) con una eficiencia de conversión de energía de 25% [8], siendo consideradas de primera generación. Estas celdas tienen algunas desventajas: el tipo de materiales que se usa para fabricar los dispositivos es inorgánico (causando problemas ambientales), poseen problemas y costos de producción, entre otros factores [4].

Las celdas solares de segunda generación (también llamadas de película delgada) son aquellas tecnologías fotovoltaicas de película delgada basadas en semiconductores inorgánicos que poseen la ventaja de absorber más que el silicio cristalino y se pueden procesar directamente sobre sustratos de gran área, esto último, se vuelve un desafío debido al control que se debe tener para la fabricación de este tipo de celdas. Como materiales para este tipo de películas delgadas se tiene el semiconductor CdS o CdTe (eficiencias nivel laboratorio de 16%) y calcogenuros como CuInGaSe_2 (CIGS) (eficiencias de 19%) [9].

Debido al impacto negativo que tienen los semiconductores inorgánicos al medio ambiente, surgió una tercera generación de celdas solares, las cuales se fabrican con materiales semiconductores basados en carbón, también conocidos como semiconductores orgánicos [4]. En estos semiconductores, se tiene una constante dieléctrica baja generando excitones (unión de pares electrón-hueco), por otro lado, la eficiencia de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés) es menor comparada con las celdas solares de primera y segunda generación debido a la baja movilidad de portadores de carga que poseen los semiconductores orgánicos, sin embargo, esta baja movilidad se ve compensada con un alto coeficiente de absorción [6].

Entre las celdas solares de tercera generación se encuentran las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs, por sus siglas en inglés), las celdas solares de perovskita (PSCs) y las celdas solares orgánicas (OSCs). Las DSSCs son celdas electroquímicas que requieren un electrolito para su funcionamiento [9], básicamente, se genera electricidad a través de colorantes orgánicos que son iluminados en celdas electroquímicas; el transporte de las cargas se lleva a cabo

con ayuda de los semiconductores y los fotoelectrones son generados por los colorantes fotosensibles usados en la celda [10]. Las PSCs se constituyen de un cátodo metálico, capa de transporte de huecos, capa absorbente (que tendrá el material de perovskita), capa transportadora de electrones y un óxido conductor transparente. Los materiales perovskita (híbridos) siguen la estructura del titanato de calcio (CaTiO_3) con la fórmula ABX_3 donde X es generalmente oxígeno, nitrógeno, carbono o halógenos aniones (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), A es un catión alcalino monovalente (como Cs^+ , Rb^+ , k^+ , Na^+ , Li^+) y B es un catión divalente (como Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}) [11].

La diferencia principal entre OSCs y PSCs es que las OSCs poseen una mezcla de dos tipos de semiconductores orgánicos en su capa activa mientras que las PSCs tendrán el material perovskita [12]. Estas celdas poseen características interesantes para su aplicación, como lo es arquitectura de película delgada, alto coeficiente de absorción, uso de materiales orgánicos, son livianas, flexibles, semi-transparentes, más fáciles de fabricar, entre otras [13–15].

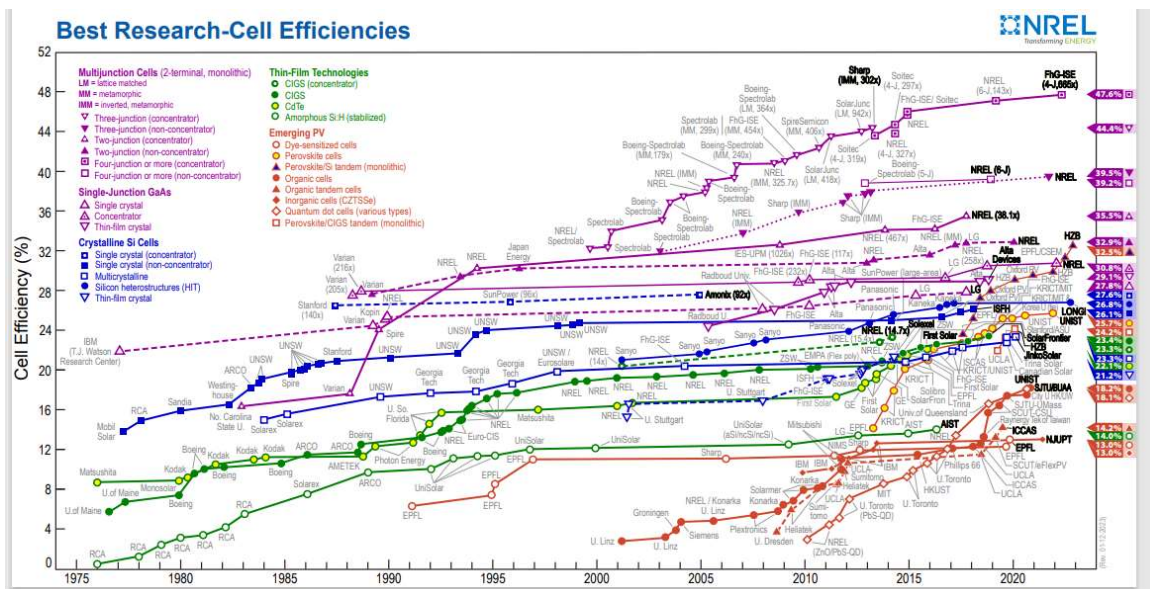


Figura 1.2: Mejores eficiencias en celdas solares reportadas de 1976 a 2023 [17].

Según datos del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés) se reportan que las tecnologías emergentes (como lo son celdas

sensibilizadas por colorante, celdas solares de perovskita y celdas orgánicas, por mencionar algunas), han logrado altas eficiencias hasta el año 2023; las PSCs han logrado eficiencias de 25.7%, las DSSCs reportan eficiencias de 13.0% mientras que las celdas fotovoltaicas orgánicas, reportan una máxima eficiencia a nivel laboratorio de más del 20% [16], por lo que se hace notar el gran avance que van teniendo estas tecnologías como alternativas para sustituir a las fuentes principales de energía [17].

La PCE de OSCs que contienen aceptores no-fullerénicos en su capa activa han alcanzado entre 18-19% de rendimiento [18]. Las celdas solares orgánicas pueden tener aplicaciones como soporte de energía para equipos portátiles, internet de las cosas, sensores, arquitectura y electrónica portátil (figura 1.3) [6,19] debido a las características antes mencionadas (ligereza, flexibilidad y semitransparencia), por lo que las OSCs se siguen investigando y desarrollando para aumentar su eficiencia y estabilidad [6].

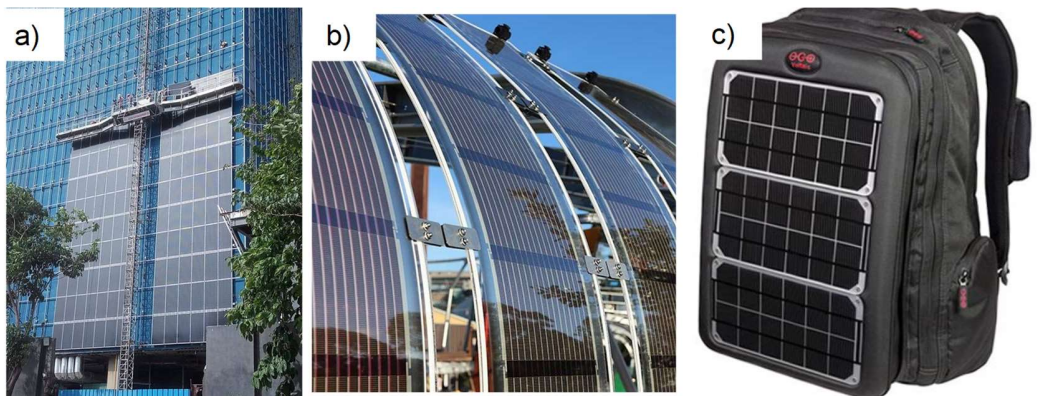


Figura 1.3: Potenciales usos de las OSCs a) edificios con ventanas de OSCs, b) OSCs flexibles [20] y c) mochila que usa OSCs como cargador [21].

1.1 Objetivos.

Objetivo General.

Obtener celdas solares orgánicas (OSCs) basadas en PM6:Y7 a través del dopaje de la capa activa con nanopartículas de Ag_2S y de MoS_2 para incrementar la

eficiencia de conversión. Previamente, realizar un análisis teórico de la OSC mediante el simulador SCAPS-1D.

Objetivos específicos.

- Realizar un análisis teórico en el software SCAPS-1D del rendimiento PCE de la OSC sin dopamiento en la capa activa para comparar con los resultados experimentales.
- Fabricar OSCs eficientes basadas en PM6:Y7 bajo condiciones ambientales (> 11%).
- Dopar la capa activa con nanoarquitecturas de Ag₂S y MoS₂ a través de una mezcla física en la solución de la capa activa a concentraciones de 1 y 2% v/v para incrementar las eficiencias.

1.2 Metas

Obtención de las OSCs eficientes (>11%) y comprender su funcionamiento físico-químico desde el punto de vista experimental y teórico.

Incremento de la eficiencia de la OSC mediante el dopaje de la capa activa con nanoarquitecturas.

Marco teórico.

Capítulo 2

Semiconductores orgánicos.

Los materiales orgánicos presentan propiedades atractivas para ser utilizados en aplicaciones fotovoltaicas: alto coeficiente de absorción, flexibilidad mecánica, baja toxicidad, capacidad para ajustar la banda prohibida, control de la conductividad eléctrica, por mencionar algunos [8]. Los semiconductores orgánicos pueden dividirse en 2 principales categorías: polímeros y materiales de moléculas pequeñas. Los polímeros se consideran una cadena de repetición de su unidad fundamental (el monómero), mientras que los materiales de molécula pequeña se subdividen en dos grupos: pigmentos y colorantes [22].

Los semiconductores orgánicos se basan en electrones π -conjugados. Un sistema orgánico conjugado está formado por enlaces carbono-carbono simple y dobles (enlace σ y enlaces π , respectivamente) siendo los electrones π mucho más móviles que los de tipo σ . La banda π que se encuentra vacía de electrones, es llamada orbital molecular desocupado más bajo (LUMO por sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) mientras que la banda llena de electrones se conoce como orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) [23]. Análogamente, el HOMO representaría la banda de valencia en semiconductores inorgánicos mientras que el LUMO representa la banda de conducción.

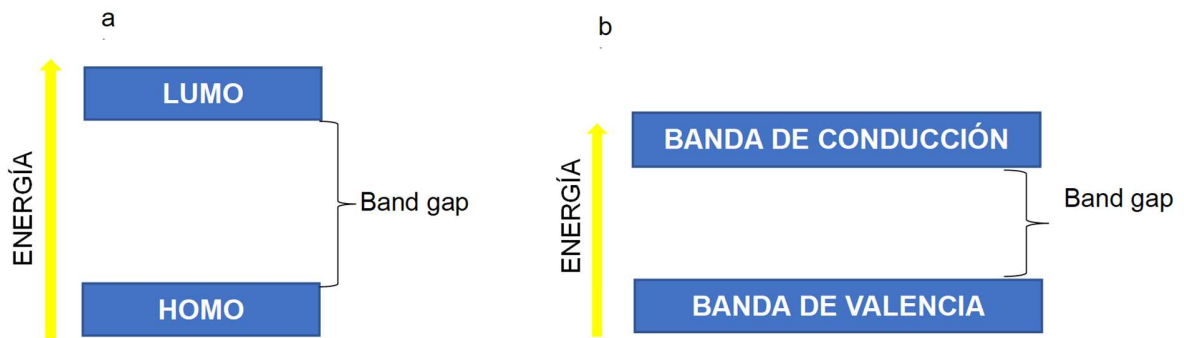


Figura 2.1: a) Niveles de energía de semiconductor orgánico y b) niveles de energía de semiconductor inorgánico.

Celdas solares orgánicas.

Los dispositivos que convierten la energía solar en electricidad a través del efecto fotovoltaico son denominados celdas solares [24]. Éstas surgen como una tecnología emergente, dando solución a los efectos negativos que causan los combustibles fósiles utilizados para la generación de energía. Dentro de este tipo de tecnología emergente, se encuentran las celdas solares orgánicas (OSCs por sus siglas en inglés) que son fabricadas con materiales orgánicos haciendo más amigable la obtención de energía eléctrica [13].

Las OSCs se basan en una transferencia de carga que ocurre en la interfaz de los materiales donantes y aceptores de la capa activa (figura 2.2), en donde primero ocurre una absorción de fotones, después se generan los excitones (pares electrón-huecos) los cuales serán difundidos en la interfaz de la capa activa para finalmente ser disociados y se transportarán a sus respectivos electrodos (figura 2.2b). Para que exista la separación de excitones en la interfaz, la diferencia de energía entre el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de los 2 materiales tiene que ser mayor que la energía de enlace del excitón, experimentalmente se tiene que el valor mínimo de esta diferencia es 0.3 eV [25].

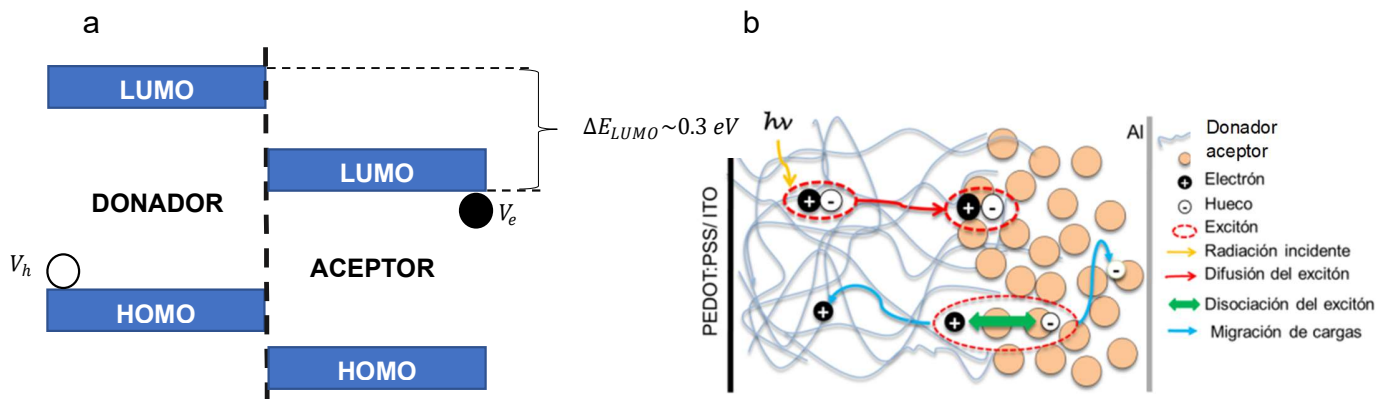


Figura 2.2: a) Esquema del interfaz donador-aceptor. Basada en [25] y b) funcionamiento de una OSC [84].

Arquitectura de una OSC

La arquitectura de las OSCs puede ser convencional (directa) o invertida, según opere el electrodo transparente. En la arquitectura directa, la luz entra por el ánodo por lo que el material de la capa transportadora de huecos tiene que permitir el paso de la luz mientras que, en la inversa, la luz entrará por el cátodo de manera que la capa transportadora de electrones tiene que ser un material semitransparente para permitir el paso de la luz. Comúnmente se usa el óxido de indio estaño (ITO) como ánodo en una configuración directa; mientras que en configuración inversa el ITO es parte del cátodo y también se puede cambiar por óxido de estaño dopado con flúor (FTO) [6]. La figura 2.3a presenta la estructura directa y en la figura 2.3b se observa la arquitectura inversa.

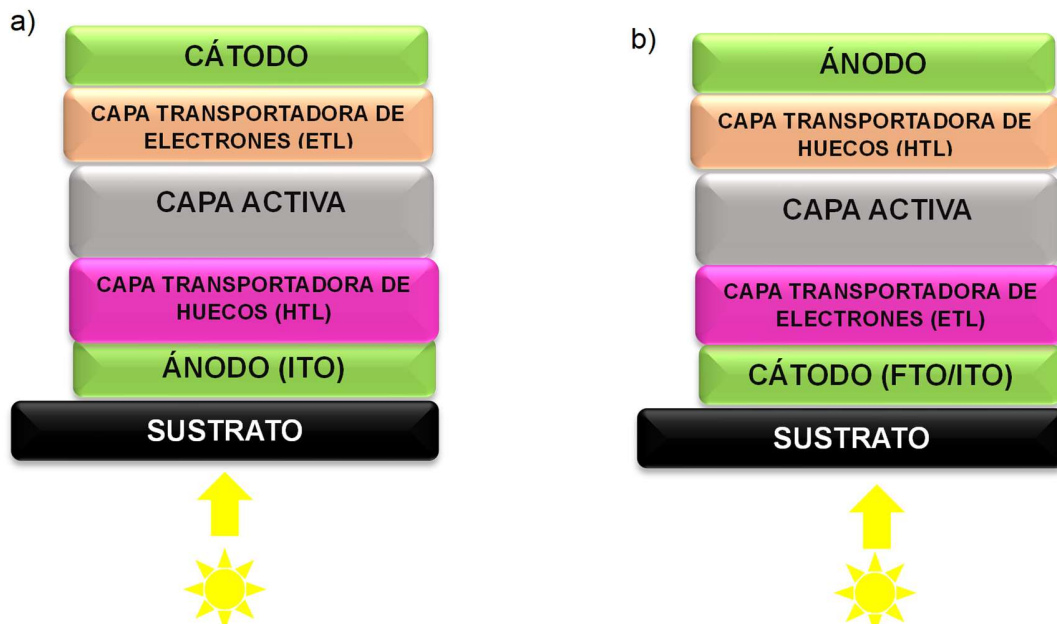


Figura 2.3 a) configuración directa y b) configuración inversa. Basada en [85].

Las OSCs originalmente constaban de una sola capa [26], esta configuración presentaba baja eficiencia debido a una mala separación de carga y, por ende, una alta tasa de recombinación [27]. Para solucionar esto, se optó por una doble capa de materiales donantes-aceptores (bicapa) obteniendo 1% de eficiencia; en esta configuración el transporte de cargas era inadecuado [27]. Para aumentar los rendimientos de las OSC, se introdujeron capas que ayudan al transporte de huecos/electrones en las interfaces, beneficiando así el transporte de cargas a sus respectivos electrodos mientras que, en su capa activa, se tiene una mezcla en volumen donador-aceptor (configuración heterounión de volumen: BHJ) [26]. En la figura 2.4 se pueden ver las tres configuraciones antes mencionadas.

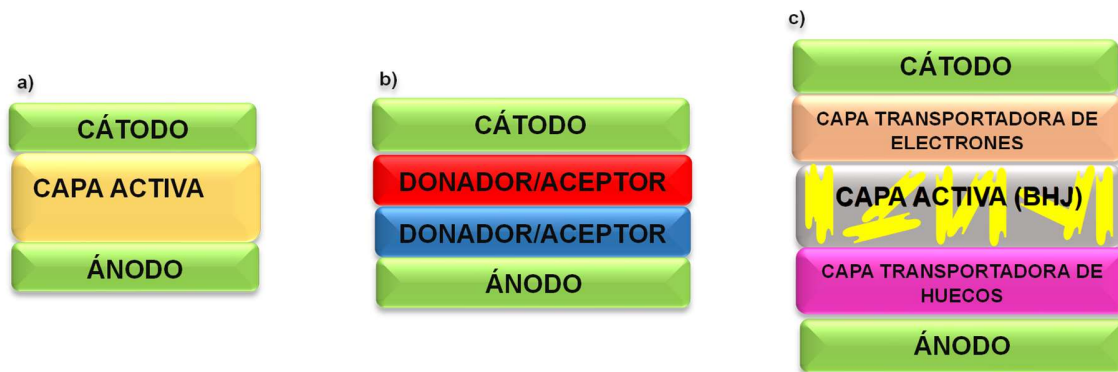


Figura 2.4: Configuración de OSC a) una sola capa; b) bicapa; c) heterounión de volumen.

La diferencia entre estas arquitecturas radica en el mecanismo de generación de cargas, en el caso de los dispositivos de una sola capa se requiere una diferencia de potencial abrupta en un contacto mientras que en la configuración de heterounión de volumen se aplica la transferencia de electrones fotoinducida para separar el electrón del hueco [23].

Estructura de una OSC configuración BHJ.

La estructura de heterounión de volumen es una de las estructuras más estudiadas en el área de OSCs debido a las altas eficiencias obtenidas con esta configuración. BHJ consiste en un material donante orgánico (D) y un aceptor semiconductor (A) que crean un fuerte enlace de excitón [28,29], el donador será el material rico en electrones mientras que el aceptor será el material deficiente en electrones [7], permitiendo así una mejor disociación de electrones, separación y transferencias de carga (en la interfaz donador/aceptor) siendo esto un determinante clave para el rendimiento que puede tener una OSC [4,13]. Para la recolección de huecos fotogenerados, se necesita que las OSCs tengan un ánodo transparente. Convencionalmente se fabrica a partir de vidrio rígido recubierto con óxido conductor transparente como el ITO, el cual posee una gran cantidad de portadores de carga libres con alta movilidad bajando así la resistencia que puede presentar, lo que lo convierte en un muy buen conductor transparente [6].

La **capa transportadora de huecos (HTL)** actúa como un conductor de huecos que mejora el transporte y a su vez, reduce la tasa de recombinación [29], el material que generalmente se usa es el PEDOT:PSS actuando además como una capa que bloquea el paso de los electrones. Este material además de suavizar la rugosidad de la superficie del ITO [6], posee una alta semi-conductividad y función de trabajo además de una transparencia mejorada [4]. La estructura química se presenta en la figura 2.5.

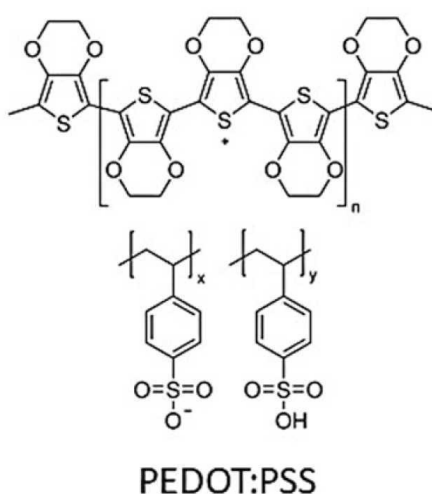


Figura 2.5: Estructura química del PEDOT:PSS [6].

La **capa activa (CA)** contiene una mezcla de materiales aceptores y donadores generando una red combinada en estructura de heterounión de volumen [6]. En esta capa se generan los excitones que después se mueven hacia la interfaz aceptor/donador para separarse en electrones y huecos debido a la diferencia en el nivel de energía entre el HOMO del donante y el HOMO del aceptor [30]. Los materiales usados como donadores deben de poseer ciertas características, deben de tener una amplia absorción óptica para los polímeros de baja brecha óptica y niveles profundos de HOMO del material donante para obtener altos valores de fotovoltaje [6].

El poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y sus derivados han sido de los materiales más estudiados como polímeros donadores para las OSCs en su capa activa debido a

sus ventajas de bajo costo, alta estabilidad y fácil síntesis, sin embargo el relativamente alto HOMO dificulta un adecuado valor de V_{oc} [31]. Las primeras celdas solares basadas en P3HT:PCBM presentaron eficiencias PCE de 4-5%, al cambiar el donador P3HT por PCPDTBT se obtuvieron eficiencias de 6-7% [32]. Las estructuras químicas de estos materiales se pueden observar en la figura 2.6.

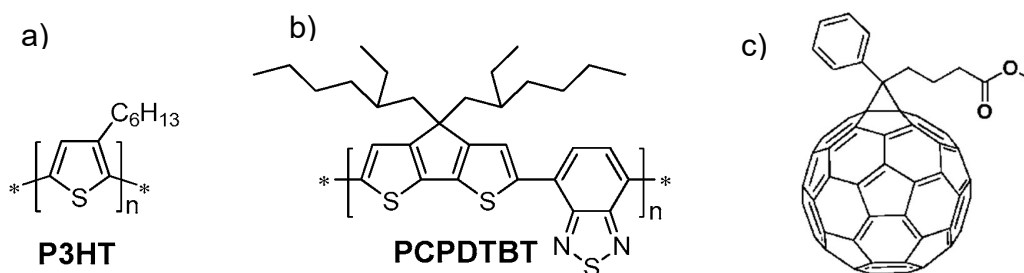


Figura 2.6: Estructuras químicas a) P3HT, b) PCPDTBT y c) PCBM [86].

Uno de los materiales donadores que ha tomado más relevancia en los últimos años es el material PM6 (figura 2.7a), el cual posee un rango de absorción que va de 500 a 700 nm y band gap de 1.89 eV [14]. Los aceptores de fullereno tienen algunas características que permitieron su uso en la fabricación de OSCs, entre estas se encuentran el transporte de carga isotrópica, alta movilidad de electrones, buena solubilidad en solventes orgánicos y potencial para un buen emparejamiento con diferentes materiales donadores; sin embargo, presentan la desventaja de que sus estructuras químicas son difíciles de sintonizar, tienen inestabilidad térmica y los espectros de absorción son estrechos en la región visible, por lo cual, se buscaron alternativas que compensaran estas desventajas, dando como resultado materiales aceptores no fullerénicos (NFA, por sus siglas en inglés) [19].

Los NFA presentan estructuras químicas fáciles de ajustar, sus espectros de absorción son amplios desde el UV-Vis hasta la región de infrarrojo permitiendo que se aproveche más luz solar para la conversión fotoeléctrica [19], además, los niveles de energía son profundos, tienen estabilidad morfológica mejorada, compatibilidad avanzada con diferentes polímeros donantes, ductilidad que proporciona un buen entrelazamiento con otras cadenas poliméricas, viscosidad controlable, fácil

síntesis, mayor flexibilidad intrínseca, entre otros [6,14]. Adicional a las características antes mencionadas, los NFA generalmente poseen un esqueleto molecular de simetría que permite tener un empaque molecular ordenado y formar los canales de carga eficiente [33]. Como ejemplo de NFA usado en OSCs se presenta el Y6; en el año de 2019 logró una eficiencia de 15%. En el año 2020, al ser mezclado con un polímero alternativo llamado D18 (ditieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzol[1,2-c][1,2,5]tiadiazol (DTBT), mostró una eficiencia de 17.6% [34]. Este aumento de eficiencia, se considera un gran avance para las OSCs. En la siguiente figura se encuentran las estructuras químicas de los materiales antes mencionados observando que el Y7 (figura 2.7b) difiere del Y6 (figura 2.7d) al contener cloro en vez de flúor.

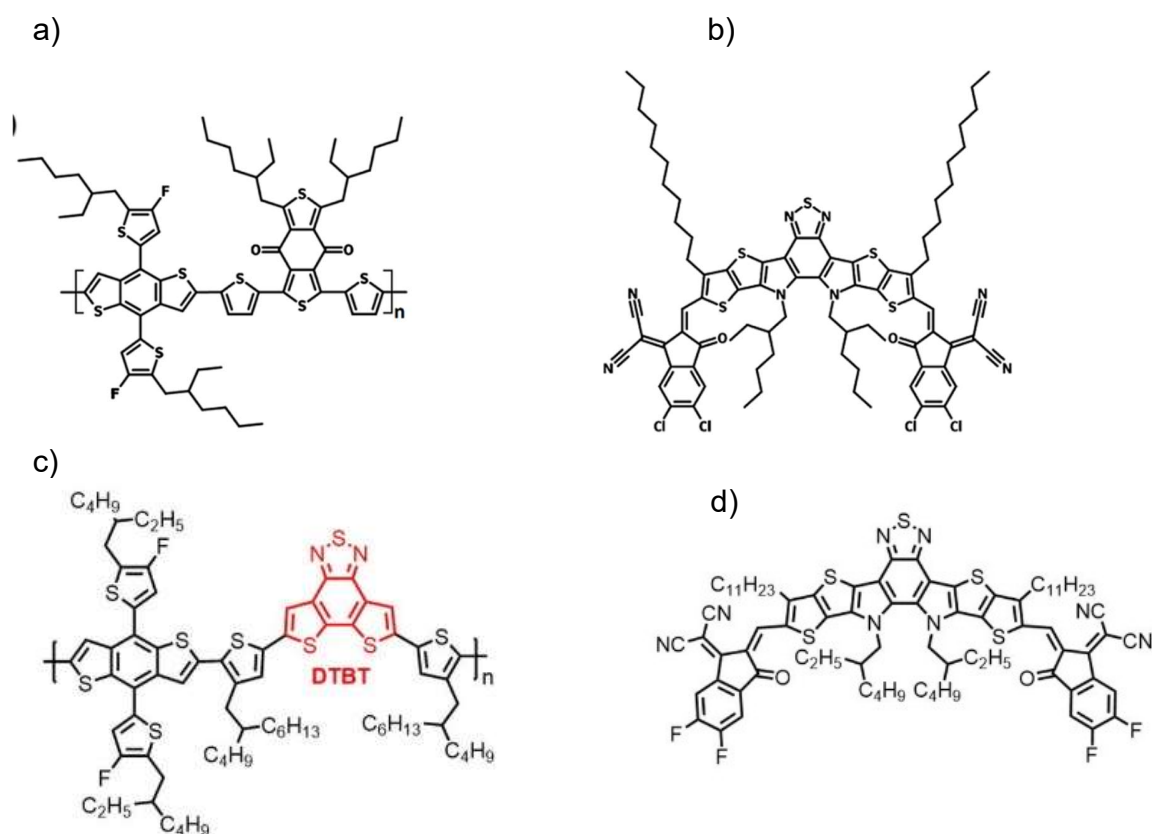


Figura 2.7: Estructura química de a) donador PM6, b) aceptor Y7 [13] y c) donador D18 y d) aceptor Y6 [87].

La calidad de la unión que se tiene entre la HTL y la CA es esencial para obtener buenas eficiencias en una OSC, debido a que la cantidad de defectos en esta área, podría generar recombinaciones disminuyendo el rendimiento de la OSC [29].

La **capa transportadora de electrones (ETL)** es una capa intermedia del cátodo y la capa activa que tiene la función principal de realizar una extracción eficiente de electrones y hacer un bloqueo de huecos [19]. Debe de tener un HOMO óptimo para un mejor movimiento de electrones [30]. Como material para esta capa se puede usar el 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)] (su estructura química se presenta en la figura 2.8a), también se ha comenzado a usar el PFN-Br el cual es un derivado del PFN (figura 2.8c), óxido de molibdeno (MoO_3) o Diimida de N,N'-bis(N,N-dimetilpropan-1-amina)perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PDINO) por mencionar algunos ejemplos.

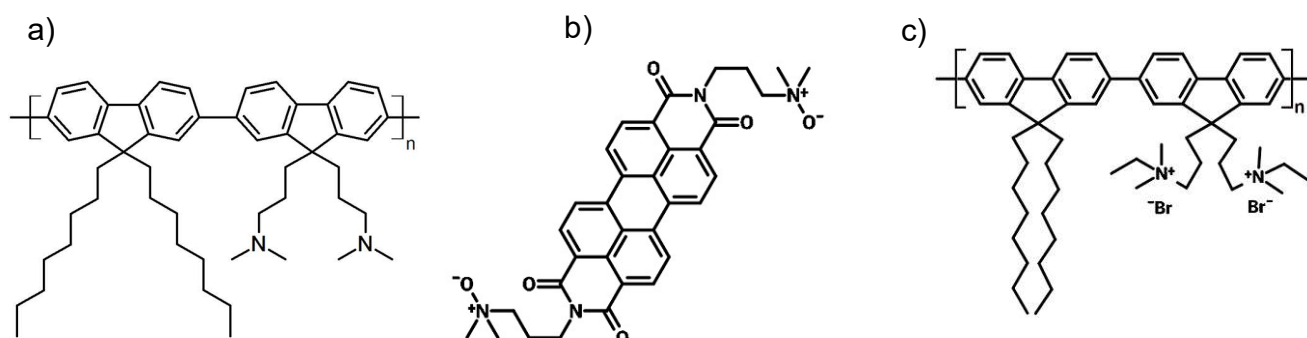


Figura 2.8: Estructura química del a) PFN y b) PDINO y c) PFN-Br [88].

Algunos aspectos que pueden llegar a afectar el rendimiento en una celda OSC son la alineación del nivel de energía en las interfaces, transmitancia óptica, conductividad y también la ingeniería de la celda [35].

Funcionamiento de una OSC

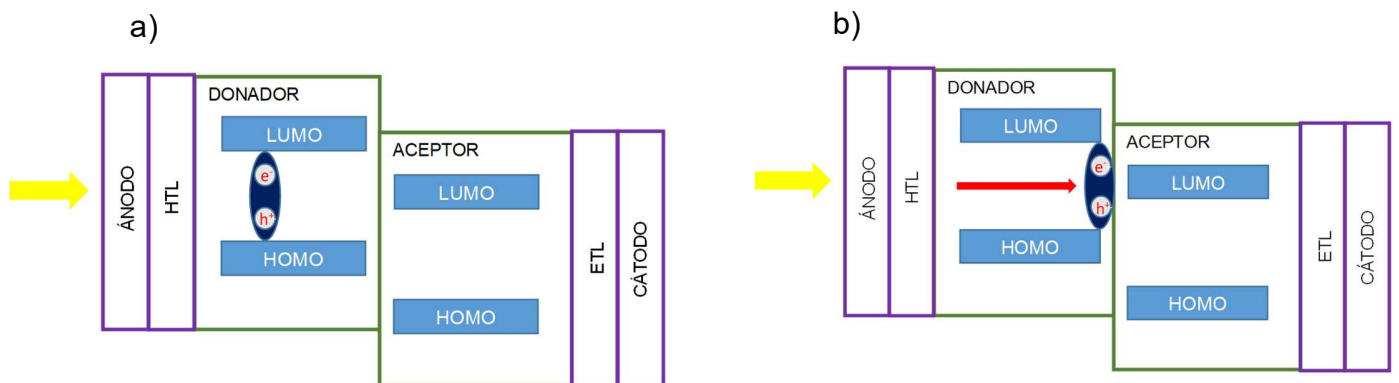
Después de que se ilumina la celda con la luz solar, se generan pares electrón-hueco (también llamados excitones) en la capa activa, formándose un campo eléctrico en la unión. Dicho campo permite que los electrones y los huecos se

muevan a su capa transportadora de electrones (ETL) y capa transportadora de huecos (HTL), respectivamente. Para que pueda existir una adecuada transferencia de huecos en la interfaz HTL/Capa activa, la HTL debe de tener un nivel de energía HOMO ligeramente más alto que la energía del HOMO de la capa activa [29].

El funcionamiento de una OSC se divide básicamente en los siguientes 4 pasos [6,27]:

1. Comenzando con la formación de excitones (pares electrón-hueco) debido a la absorción de fotones proveniente de la luz solar (figura 2.9a).
2. Los excitones generados se difunden hasta la interface donador/aceptor (figura 2.9b).
3. Disociación de las cargas (separación del electrón y huecos) (figura 2.9c).
4. Transporte de cargas hacia los electrodos (figura 2.9d). Cuando se da la separación en la interfaz donante/aceptor, los portadores de carga libres deben de transferirse a sus respectivos electrodos. El electrón hacia el cátodo y el hueco hacia el ánodo.

La disminución de la eficiencia en una OSC puede deberse a varios factores, por mencionar algunos se encuentran la recombinación de carga y excitón, energía potencial insuficiente para dividir el excitón en la interfaz de unión donante/aceptor, falta de coincidencia espectral, pérdidas térmicas, entre otros [6].



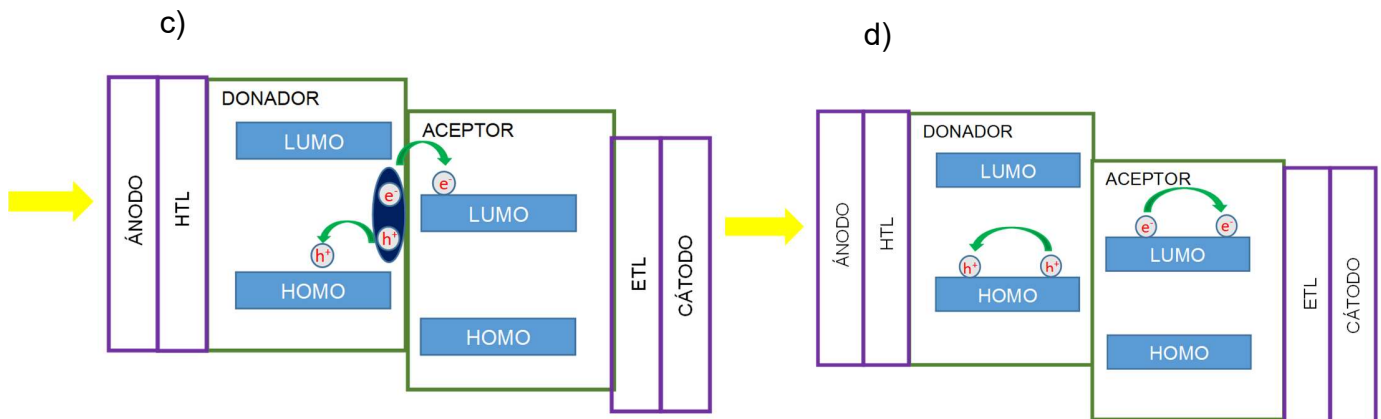


Figura 2.9: Esquema del funcionamiento de una OSC. Basada en [32].

Caracterización de la celda.

Curva densidad de corriente y voltaje.

La densidad de corriente y voltaje (curva J-V) (figura 2.10) de las celdas solares, permite obtener los parámetros eléctricos característicos de una celda solar: voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (Fill factor o FF) y la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), los cuales se usan para determinar la eficiencia que la OSC puede tener. V_{oc} es la diferencia de energía entre el HOMO del donador y LUMO de los materiales aceptores, también se encuentra ligado a la arquitectura del dispositivo [36]. J_{sc} indica el número de portadores libres acumulados en los electrodos cuando $V_{oc}=0$; se puede lograr un alto J_{sc} cuando los materiales tienen una banda prohibida óptica pequeña. El FF tiene relación con el buen movimiento de los portadores de cargas, este valor aumenta cuando se facilita el movimiento, reduciendo la recombinación [27].

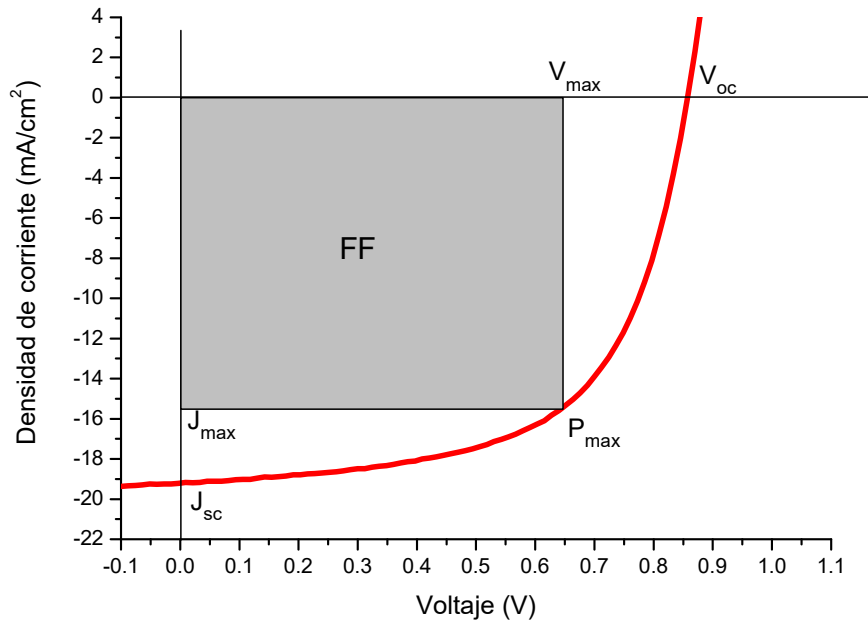


Figura 2.10: Curva J-V con los parámetros eléctricos. Gráfica basada en [89].

Los parámetros J_{sc} , V_{oc} y FF se ven afectados por la intensidad de la luz, temperatura, composición de los componentes, espesor de la capa activa, elección de los electrodos, interfaces y morfología de las películas [23].

La eficiencia de conversión de energía (PCE) relaciona la densidad de potencia eléctrica generada y la densidad de potencia de la luz incidente en la celda. Éste es uno de los parámetros más importantes ya que indica el rendimiento que la celda presentó en relación a la luz incidente [36]. La PCE está ligada a la capacidad de luz absorbida en la capa activa y la capacidad de recolección de cargas disociadas de los electrodos [12] y se puede calcular como [37]:

$$PCE = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{I_0} \quad (2.1)$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz incidente (generalmente, la intensidad de luz incidente es de 1000 W/cm^2).

El factor de llenado se calcula como [37]:

$$FF = \frac{J_{MPP} * V_{MPP}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (2.2)$$

Donde J_{MPP} son la densidad de corriente del punto de máxima potencia y V_{MPP} es el voltaje del punto de máxima potencia.

Otro parámetro que se evalúa en las OSCs es la eficiencia cuántica externa (EQE) en función de la longitud de onda. EQE relaciona las cargas fotogeneradas recolectadas y el número de fotones incidente [15,38].

$$EQE(\lambda) = \eta_A(\lambda) \times \eta_{ED}(\lambda) \times \eta_{CS}(\lambda) \times \eta_{CC}(\lambda) \quad (2.3)$$

Donde η es la eficiencia, A es absorción, ED es la difusión de excitón, CS es la separación de cargas y CC es la recolección de carga.

EQE puede obtenerse con la siguiente ecuación [38]:

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \times \frac{hc}{e} \times \frac{1}{\lambda} = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \times 1240 \times \frac{1}{\lambda} = \frac{1240J_{sc}}{\lambda P_{in}} \quad (2.4)$$

Donde (λ) es la longitud de onda, $P_{in}[mW/cm^2]$ es la irradiancia de luz incidente (por cada λ), h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y e es la carga del electrón.

Es posible obtener la densidad de corto circuito a partir del EQE, aplicando la siguiente ecuación [38]:

$$J_{sc} = \left(\frac{mA}{cm^2} \right) = \int \frac{P_{in\lambda}\lambda}{1240} \times \frac{EQE_{\lambda}}{100} d\lambda \quad (2.5)$$

Caracterización morfológica

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), permite caracterizar morfológicamente las muestras. El AFM funciona haciendo que una punta entre en contacto con la muestra, escaneando superficialmente la topografía que ésta puede tener. Diferentes fuerzas intermoleculares (siendo la fuerza de Van

Der Waals la más asociada) atraen y revocan la punta haciendo desviaciones que se procesan en el software para finalmente, obtener la topografía de la muestra [39].

La interacción que se tiene entre la punta del AFM y la muestra se puede describir mediante un parámetro P que depende de la distancia de la muestra y de la sonda z , cuando z cambia, el sistema de distancia entre la sonda y la muestra genera una señal diferencial y la posición vertical de la sonda es ajustada [40]. El esquema de funcionamiento del AFM se observa en la figura 2.11.

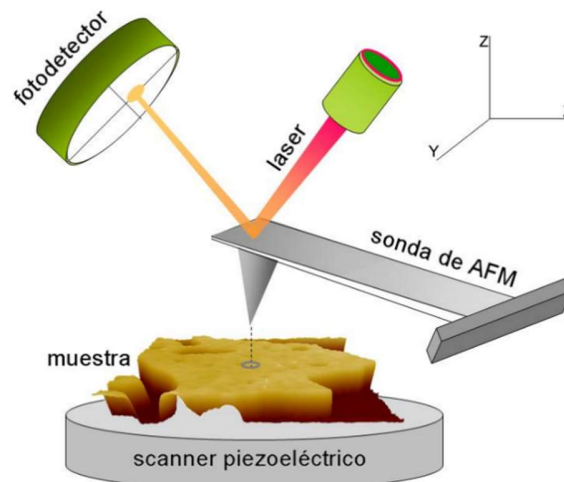


Figura 2.11: Esquema de funcionamiento del AFM [90].

Las imágenes obtenidas del AFM brindan información acerca de la morfología y rugosidad de la superficie de la muestra analizada. Por otro lado, también es posible obtener los espesores de la muestra con este equipo [40].

Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) brinda imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra. Esto se logra cuando el haz de electrones de alta energía interacciona y escanea la superficie de una muestra; dichos electrones en la superficie o incluso ionizando los átomos de la muestra, libera otros electrones los cuales generan una señal para construir la imagen final [41].

El esquema del microscopio electrónico de barrido se puede ver en la figura 2.12.

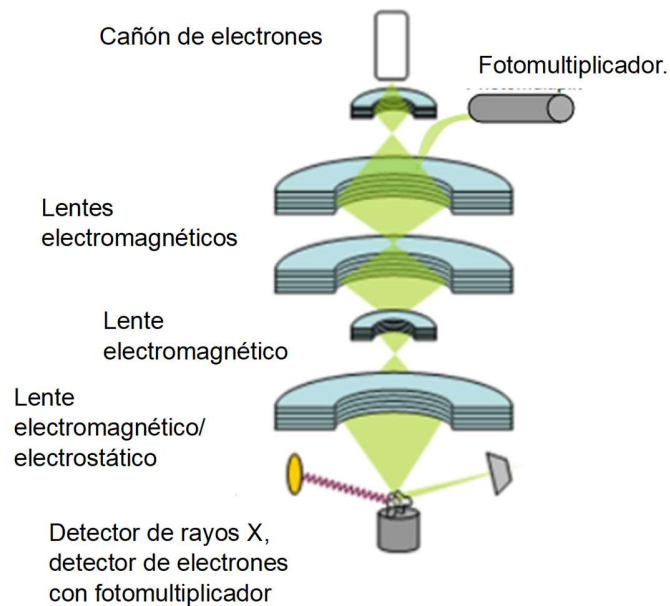


Figura 2.12: Diseño esquemático del SEM [46].

Acercas del funcionamiento del SEM, el haz de electrones viaja por el vacío atravesando lentes electromagnéticas haciendo el haz de electrones más preciso y realizando el barrido de la muestra. Una vez que los electrones interactúan con la muestra, se obtendrán electrones que salen de la muestra después de interactuar con el haz (electrones secundarios) y electrones provenientes del haz que son recuperados directamente después de su interacción con la muestra (electrones dispersados). Ambos tipos son analizados con sus respectivos detectores y finalmente construyen una imagen. El SEM también posee un detector de rayos X; los rayos X en la muestra se producen cuando el haz de electrones interactúa con un electrón de la capa interna, expulsando y permitiendo que un electrón en la capa superior libere rayos X a determinada longitud de onda, esto permite obtener un mapa de distribución elemental en la muestra mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX), con lo cual se puede determinar la composición elemental de la muestra [42].

Microscopio de transmisión de electrones (TEM)

La microscopía de transmisión de electrones es una técnica para estudiar características morfológicas de las nanopartículas al capturar imágenes a alta resolución, ya que muchas propiedades físicas, ópticas y electrónicas están influenciados por su morfología [43].

En este tipo de microscopio, los electrones son emitidos por un haz de electrones y dirigidos por lentes electrostáticas hacia la muestra. Después, los electrones sufren de diferentes fenómenos (esparcimiento o absorción) dependiendo de la densidad de la muestra mientras que otros pasan a través de la muestra. El funcionamiento es parecido al SEM, la diferencia principal es que los electrones que logran atravesar la muestra inciden en un detector (pantalla fluorescente) que genera la imagen TEM [44]. El esquema del TEM, se puede ver en la figura 2.13.

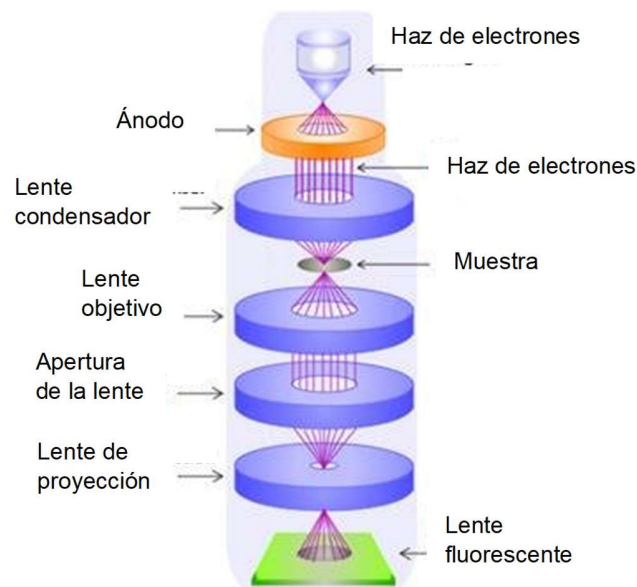


Figura 2.13: Esquema funcionamiento del TEM [91].

El TEM utiliza dos tipos de espectrometrías para obtener información química a partir de excitaciones electrónicas [45]: espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX) y espectrometría de pérdida de energía de electrones (EELS).

-En EDX se obtiene un espectro de rayos X de pequeñas regiones de la muestra iluminada con un haz de electrones enfocado. Los rayos X característicos de los elementos químicos se utilizan para determinar las concentraciones de los diferentes elementos de la muestra [45].

-En EELS las pérdidas de energía de los electrones se miden después de que los electrones de alta energía hayan atravesado la muestra. La información química y de la estructura local se obtiene a partir de las características en los espectros EELS causados por excitaciones de plasmones y excitaciones de electrones centrales [45].

Una de las principales diferencias entre los microscopios electrónicos (SEM y TEM) y el microscopio óptico es la sustitución de la luz por electrones, cambiando así las lentes de vidrio por lentes electromagnéticas/electrostáticas [46].

Nanopartículas metálicas en OSCs.

La incorporación de nanoarquitecturas 2D con estructuras MeX_2 donde Me puede ser molibdeno, tungsteno, titanio y X puede ser azufre, selenio, telurio y 3D como nanocristales, nanopuntos, nanopartículas, nanoesferas de oro o plata (diferenciadas por el tamaño que presentan) en las capas de la OSC, pueden mejorar la absorción empleando el efecto de resonancia de plasmón superficial (LSPR), esto efecto permitiría una mejora de semiconductividad y colección de carga en la OSC [32]. El LSPR (figura 2.14) se da como resultado entre una radiación electromagnética y el plasma de electrones superficiales de nanopartículas metálicas ubicadas en la interfaz entre el metal y medio dieléctrico [47].

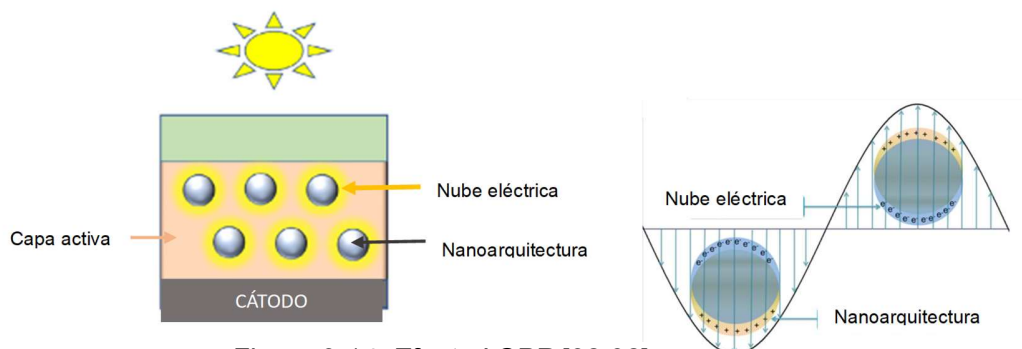


Figura 2.14: Efecto LSPR [32,92].

Las nanopartículas (NPs) se han utilizado en dispositivos electrónicos orgánicos, optoelectrónicos y fotovoltaicos debido a su estructura de banda sintonizable, propiedades eléctricas y ópticas. Otra ventaja que presentan las NPs es que pueden modular las propiedades térmicas de los semiconductores orgánicos; algunos tipos de NP son las metálicas, óxidos, nanotubos de carbono y grafeno [48]. Para las aplicaciones de NPs en OSCs, pueden introducirse en diversas capas de la OSC y de esta forma, aumentan las eficiencias al mejorar la absorción de la luz, entre otros fenómenos ópticos. Las nanopartículas metálicas más usadas en las OSCs son de Al, Ag, Au y Cu debido a que poseen propiedades de resonancia de plasmones superficiales localizadas cerca de las regiones de longitudes de onda UV-Vis y NIR [12].

Añadir NPs en la capa activa puede ayudar a aumentar el grosor óptico de la capa activa y promover la absorción de la luz al colocarse en esta capa. Cuando se adicionan NPs en la capa transportadora de huecos, se aumenta la rugosidad interfacial entre CA y HTL, mejorando la recolección de huecos. También, la difusión de las NPs en la capa activa, reduce la degradación de esta capa, haciendo más estable la OSC [32].

Añadir nanopartículas de Ag en la HTL (específicamente del material PEDOT:PSS) ayuda al contacto eléctrico entre las cadenas aislantes de PSS y las cadenas conductoras de PEDOT, generando una mayor función de trabajo y una mejora en el mecanismo de absorción [49].

Sulfuro de Plata (Ag₂S)

El sulfuro de plata es un material semiconductor con propiedades ópticas excepcionales con arquitectura 3D [50], que también posee la propiedad de comportarse como metal o como semiconductor a diferencia de las NPs de Ag que no poseen esta propiedad. Las nanopartículas de sulfuro de plata (Ag₂S) se pueden sintetizar a través del método sol-gel, método hidrotérmico, plantilla incrustada de películas, entre otros [51]. Las Ag₂S pueden tener dos principales mecanismos de absorción en celdas solares de película delgada cuando se añaden en la capa activa, la primera es por el efecto de resonancias de plasmones superficiales

localizadas que poseen las nanopartículas metálicas; el segundo mecanismo es debido al esparcimiento de la luz que provocada un cambio de dirección de la luz incidente en la celda (esparcimiento elástico e inelástico) atrapando más luz en el medio absorbente (capa activa), mejorando así la absorción [52]. Los tamaños de las nanopartículas deben de ser adecuados (entre 5 y 20 nm) para que el proceso de difusión de luz pueda mejorar la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) [52].

La estructura esquemática del Ag_2S se puede observar en la figura 2.15.

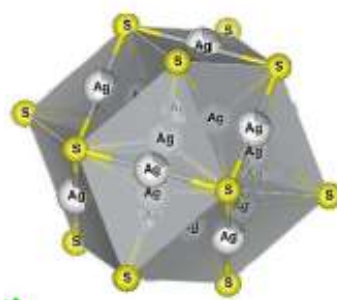


Figura 2.15: Estructura esquemática del Ag_2S [93].

Disulfuro de Molibdeno (MoS_2)

Las arquitecturas 2D como los dicalcogenuros de metales de transición semiconductores (TMD, por sus siglas en inglés) de baja dimensión como el disulfuro de molibdeno (MoS_2) tienen niveles de energía adecuados, una alta transparencia óptica y excelentes movilidades de portadores, que permiten su uso en las OSCs, mejorando la absorción y esparcimiento de fotones dentro del dispositivo [29]. En comparación con los materiales 3D (nanopartículas), las arquitecturas 2D pueden formar un contacto óhmico con varios materiales donantes en la OSC para lograr una eficiente extracción y transporte de huecos, esto debido a que su estructura 2D proporciona una banda de valencia sintonizable [53].

El MoS_2 posee un excelente transporte de cargas (mayor de $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y una extraordinaria absorción y emisión de luz, además de eso, su banda prohibida de transición puede cambiar de banda prohibida directa a indirecta. La fuerte interacción entre luz y materia y sus excelentes propiedades ópticas, hace que el MoS_2 pueda ser usado en la energía fotovoltaica: en celdas solares se puede usar

como una capa de transporte de huecos (facilitando la separación de cargas) [54] o también se puede adicionar en la capa activa mejorando la absorción.

La estructura esquemática del MoS₂ se puede observar en la figura 2.16

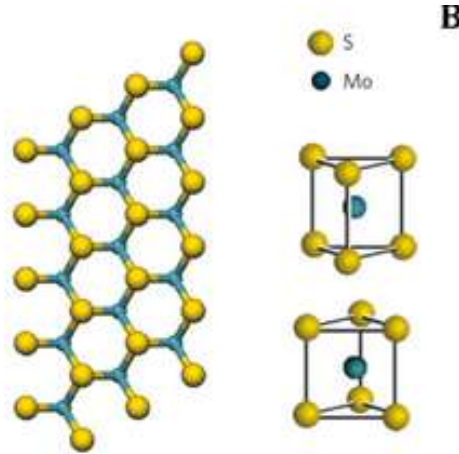


Figura 2.16: Estructura esquemática del MoS₂ [54].

Simulador SCAPS-1D.

El simulador de capacitancia de celda solar unidimensional (SCAPS-1D) se ha usado para la simulación de dispositivos de celdas solares [55], se desarrolla en el Departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS) de la Universidad de Gante, Bélgica y estudia el rendimiento optoelectrónico.

El modelo óptico de SCAPS, se basa en la siguiente ecuación [56]:

$$N_{phot}(\lambda, x) = N_{photo}(\lambda) \cdot T_{front}(\lambda) \cdot \exp(-x\alpha(\lambda)) \cdot \frac{1+R_{back}(\lambda) \exp(-2(d-x)\alpha(\lambda))}{1-R_{back}(\lambda)R_{int} \exp(-2d\alpha(\lambda))} \quad (2.4)$$

Donde $N_{phot}(\lambda, x)$ es el flujo de electrones en cada posición de la capa, $N_{photo}(\lambda, x)$ es el flujo de electrones incidentes, $T_{front}(\lambda)$ es la transmisión del contacto frontal, $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción, R_{int} es la reflexión interna en el contacto frontal, $R_{back}(\lambda)$ es la reflexión en el contacto posterior, d es el espesor de la capa y x es la posición de la capa.

Este simulador, permite tener una previsualización acerca del comportamiento y rendimiento que se obtendría al usar determinados materiales para cada una de las capas de la OSC.

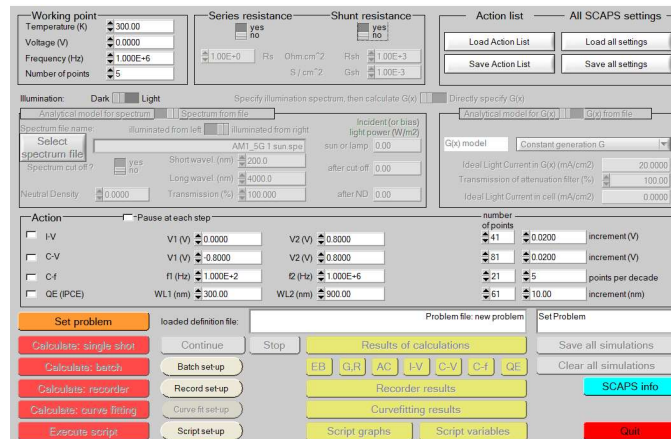


Figura 2.17: panel de control del software SCAPS-1D.

Los parámetros necesarios para realizar la simulación en el software SCAPS-1D son:

- ✓ Grosor (nm)
- ✓ Band gap (eV)
- ✓ Afinidad electrónica (eV)
- ✓ Permitividad dieléctrica (relativa)
- ✓ CB densidad efectiva de estado (cm^{-3})
- ✓ VB densidad efectiva de estados (cm^{-3})
- ✓ Movilidad del electrón (cm^2/Vs)
- ✓ Movilidad del agujero (cm^2/Vs)
- ✓ Densidad superficial de donantes (cm^{-3})
- ✓ Densidad superficial de aceptores (cm^{-3})
- ✓ Densidad de defectos (cm^{-3})
- ✓ Funciones de trabajo del ánodo y cátodo (eV).

Es importante hacer una buena elección de los valores para cada capa, apegándose a los valores experimentales para obtener resultados más confiables. Por ejemplo, el parámetro constante dieléctrica tendría efecto en la separación de cargas, si este

valor es más alto en la capa activa, se conduce a una separación de carga más eficiente en la interfaz, mejorando la densidad de corriente de corto circuito y el factor de llenado [55].

Procedimiento experimental.

Capítulo 3

Las celdas solares orgánicas fabricadas en esta tesis presentan la siguiente configuración: vidrio/ITO/PEDOT:PSS/CA/PFN/FM (figura 3.1a) en donde CA es una película D:A de PM6:Y7, PFN es un polímero conjugado usado como ETL y FM=Fields Metal es una aleación eutéctica de 32.5% bismuto, 51% indio, 16.5% estaño.

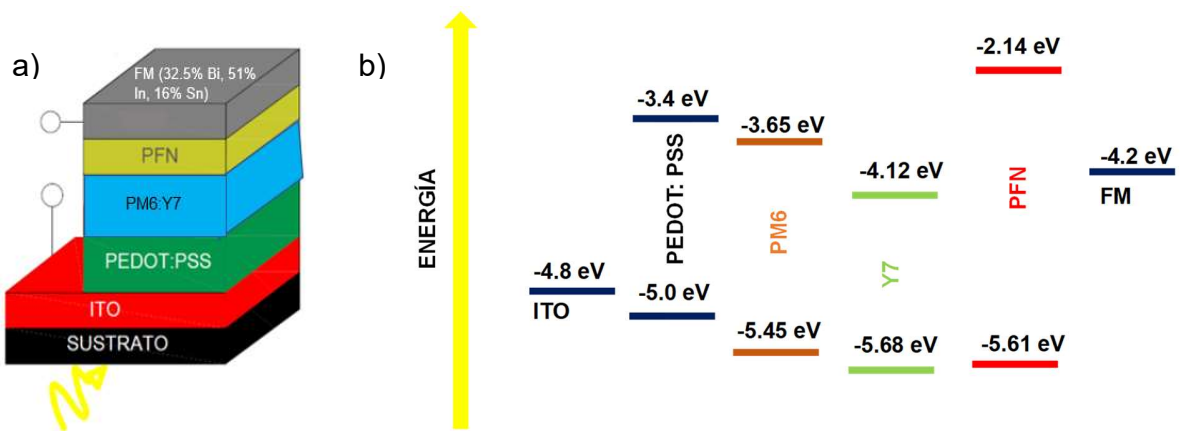


Figura 3.1: a) Configuración de la OSC fabricada y b) diagrama energético de los materiales.

Materiales.

Se utilizó como sustrato/ánodo, un vidrio óptico recubierto de ITO (óxido de indio estaño) proveniente de la empresa Delta Technologies con una resistencia aproximada de $10\text{-}15 \Omega/Sq$.

Para la capa transportadora de huecos se usó el polímero semiconductor PEDOT:PSS o poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (figura 2.5). La mezcla usada en la capa activa tiene como polímero donante el PM6 (PBDBT-2F) o poli [[4,8-bis[5-(2-etilhexil)-4-fluoro-2-tienil]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil]-2,5-tiofendiil][5,7-bis(2-etil-hexil)4,8-dioxo-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']ditiófeno-1,3-diil]-2,5-tiofendiilo] (figura 2.7a) y como material aceptor se tiene el Y7 (BTP-4Cl) (figura 2.7b). Para la capa transportadora de electrones 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)] (figura 2.8a).

Fabricación de la OSC

Se cortaron los sustratos vidrio/ITO con una dimensión aproximada de 1.3 cm x 1.3 cm para luego ser limpiados con diferentes soluciones (jabón, agua destilada, acetona, agua destilada, isopropanol, agua destilada); entre cada solución se someten a un baño ultrasónico de 15 minutos.

Para la preparación de la solución de la capa activa se sigue el procedimiento presentado en [57]. Se usa una relación de peso de 1:1.2 (D:A) usando como disolvente clorobenceno anhidro (CB) el cual previamente es secado con ayuda de un filtro de 0.2 μm . La concentración es de 20 mg/ml, añadiendo un 2% en volumen del aditivo cloronaftaleno y dejando agitar por 2 h a 80°C la solución.

Para la preparación de la ETL se utilizan 2 mg de PFN, 7 ml de alcohol metílico y 10 μl de ácido acético. Luego, se deja agitar mecánicamente por al menos 12 h, ésta debe de ser protegida de la luz para evitar foto-degradación.

Depósito y tratamiento térmico de las capas de la OSC

La primera capa depositada es el PEDOT:PSS (HTL). Primero se hace un filtrado del material, luego se deposita con el spin-coating a una velocidad de 4500 rpm por un minuto, terminando ese proceso, se somete a un tratamiento térmico a 120°C por 15 min. Después, se deposita la capa activa a una velocidad de 2000 rpm durante un minuto, paso seguido, se realiza un tratamiento térmico de 110°C por 10 min. Para finalizar, se colocó el PFN a una velocidad de 6000 rpm durante un min y se aplicó tratamiento térmico de 80°C por 15 minutos. Los espesores típicos que deben de presentar las capas a las velocidades aplicadas son de 40 nm para la HTL, 100 nm para la capa activa y 5-10 nm para la ETL.

Como último paso para la fabricación de la OSC, se coloca el electrodo superior (FM) mediante la técnica de drop casting, habiendo enmascarado previamente el área a cubrir por el FM, siendo un área de 0.07 cm². El depósito del FM mediante la

técnica de goteo se realizó a una temperatura de 95°C dejando caer la gota del material sobre la película y secándola a condiciones ambientales.

El término nanoarquitecturas en este trabajo hace referencia a las nanopartículas de sulfuro de plata (Ag₂S) o nanoesferas de disulfuro de molibdeno (MoS₂). Las nanoarquitecturas fueron suspendidas en etanol a una concentración de 20 mg/ml y sonicadas durante 15 min previas a ser usadas en la solución. Una vez optimizado el fabricado de las celdas (obteniendo eficiencias mayores a 9%) se añadieron dichas nanoarquitecturas en porcentaje de 1% y 2% v/v al momento de poner a agitar la solución de la capa activa (PM6:Y7).

El proceso de síntesis se basó en el artículo [58] mediante un método hidrotermal asistido por L-cisteína para la síntesis de las nanoesferas de MoS₂ (figura 3.2).

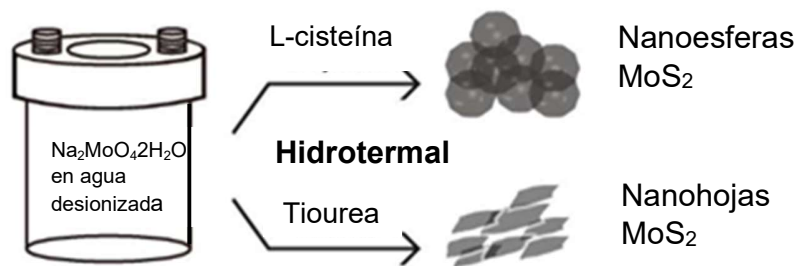
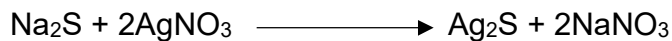


Figura 3.2: Esquema ilustrativo del proceso de síntesis de MoS₂ [58]

La síntesis de las nanopartículas de Ag₂S se realizó mediante ultrasonido asistido por sulfuro de sodio (Na₂S), nitrato de plata (AgNO₃) y citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇). El esquema de la síntesis se puede observar en la figura 3.3. Siguiendo la reacción [59]:



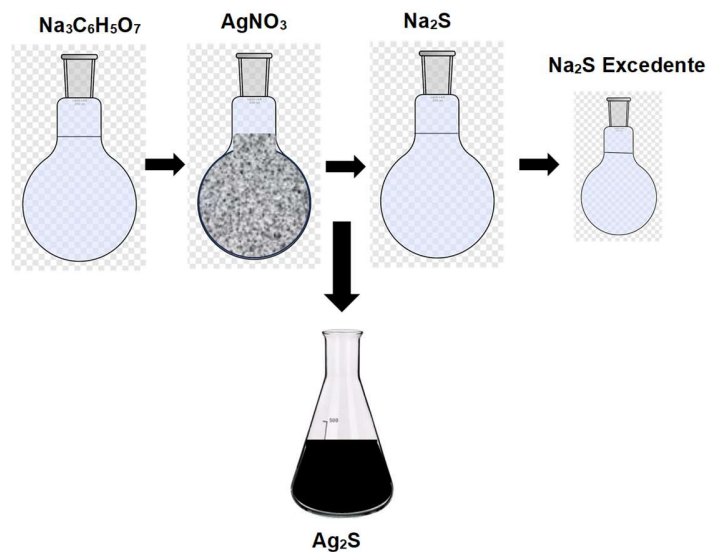


Figura 3.3 Esquema del proceso de síntesis de Ag_2S [59].

Simulación de celda.

Para la realización de la simulación en el software SCAPS-1D, se realizó una búsqueda en la literatura de los parámetros necesarios para cada capa, considerando una condición de simulación bajo el espectro estándar AM 1.5. El grosor se estableció en lo experimentalmente adecuado, es decir, 40 nm para la HTL, 100 nm para la CA y 5 nm para la ETL.

La velocidad termal de los electrones y huecos fue de 10^7 cm s⁻¹, la sección transversal de captura de los electrones y huecos se fijó en 9×10^{-15} cm² [29], mientras que las funciones de trabajo del ITO y del FM fueron 4.7 eV y 4.2 eV respectivamente [60].



Figura 3.4: Celda teórica vista desde SCAPS-1D.

Los parámetros usados en la simulación para cada capa se encuentran en la siguiente Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Parámetros necesarios para la simulación en SCAPS-1D.

Parámetro	PEDOT: PSS [61]	PM6:Y6 [34]	PFN-Br [4,61]
Grosor (nm)	40	100	5
Band gap (eV)	1.6 [29,61]	1.27	2.98 [4]
Afinidad electrónica (eV)	3.5	4.1	4
Permitividad dieléctrica (cm^{-3})	3 [29]	3.5	5 [4]
CB densidad efectiva de estado (cm^{-3})	2.2×10^{18}	1×10^{20}	1×10^{19}
VB densidad efectiva de estado (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1×10^{20}	1×10^{19}
Movilidad del electrón (cm^2/Vs)	1×10^{-2}	1×10^{-3}	2×10^{-6}
Movilidad de huecos (cm^2/Vs)	8×10^{-1}	2×10^{-4}	1×10^{-4}
Densidad superficial de donantes (cm^{-3})	-----	0[63]	9×10^{18}

<i>Densidad superficial de aceptores (cm⁻³)</i>	1x10 ¹⁶	0[63]	0
<i>Densidad de defectos (cm⁻³)</i>	1x10 ⁹ [29,62]	*10 ¹² [63] 10 ¹¹	10 ⁹ [4,62,63]

Debido a que los materiales usados en la capa activa como donador-aceptor (PM6:Y7) son suficientemente novedosos, algunos parámetros no se encuentran disponibles en la literatura, particularmente los del electro-aceptor Y7 por lo que la capa activa simulada en el SCAPS-1D fue con PM6:Y6. Otro cambio que se realizó en el material usado fue para la capa transportadora de electrones, usando los parámetros del PFN-Br [4,62,63] para la simulación, ya que no se encontraron los parámetros del PFN.

El nivel de energía de la trampa se supone neutral a 0.6 eV con respecto al centro que tiene una distribución Gaussiana con una desviación estándar de 0.1 eV [64]. La distribución Gaussiana con desviación estándar permite tener un modelado de curva J-V más apegado a lo experimental.

Caracterización de la OSC.

Caracterización eléctrica.

La caracterización eléctrica de la OSC (curva J-V) se realizó con el simulador solar AAA *Sciencetech* para obtener los parámetros fundamentales de la OSC, es decir J_{sc} , V_{oc} , FF y PCE, calibrando la intensidad de luz a 100 mW/cm². Las curvas J-V fueron registradas con un medidor-fuente *Keithley* 2450.

Caracterización morfológica y espesores.

La caracterización morfológica para determinar la rugosidad y espesores se realizó en el equipo AFM Easyscan2 de Nanosurf, para esto, fue necesario fabricar muestras de cada capa en sustratos separados y sin FM siguiendo el mismo procedimiento usado para la fabricación del dispositivo completo, es decir, se tenía una muestra con únicamente vidrio/ITO/PEDOT:PSS, el siguiente sustrato contenía vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7 y por último, se tenía la muestra con

vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN. Las mediciones se realizaron en el modo de contacto empleando puntas de silicio SPM-Sensor.

Con el fin de verificar los espesores de cada capa, se realizó una medición en SEM marca *JEOL*, modelo *JSM-7800F* haciendo un corte transversal a la muestra, la cual incluía las capas vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN. Para realizar el corte transversal, previamente al depósito de las capas fue necesario realizar un corte al reverso del vidrio/ITO. Una vez depositadas las capas HTL, CA y ETL, se realizó el quiebre del sustrato para realizar la medición a una ampliación de x85000, voltaje de 2 kV y una distancia de trabajo de 6.2 mm. Estos espesores también fueron contrastados a través de AFM.

Resultados y discusión.

Capítulo 4

A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante el trabajo experimental y teórico (simulación) así como el análisis y comparaciones con resultados similares de la literatura. Los resultados se encuentran divididos en dos secciones, en la primera parte se presentan los análisis de parámetros fundamentales de las OSCs fabricadas experimentalmente y comparadas con los valores obtenidos teóricos (celda simulada en SCAPS-1D) después se analiza la morfología de las capas HTL, capa activa y ETL (espesores y rugosidad). La segunda parte presenta las OSCs fabricadas experimentalmente con la misma configuración añadiendo nanoarquitecturas en su capa activa. Las caracterizaciones que se hicieron fueron rugosidad de la capa activa dopada con Ag₂S, TEM para Ag₂S y MoS₂.

Parámetros fundamentales (curva J-V)

Como se mencionó anteriormente, la estructura utilizada para los dispositivos fabricados fue: vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN/FM. Se fabricó un lote de 4 celdas con esta configuración (celda 1, 2, 3 y 4) y se obtuvo el promedio de éstas. La curva J-V de las OSCs basadas en PM6:Y7 y la simulación en SCAPS-1D con la misma configuración se pueden ver en la figura 4.1, considerando un área de 0.07 cm².

En la Tabla 4-1 se encuentran los parámetros obtenidos de las celdas basadas en PM6:Y7, el promedio de los parámetros y la celda simulada en el software SCAPS-1D.

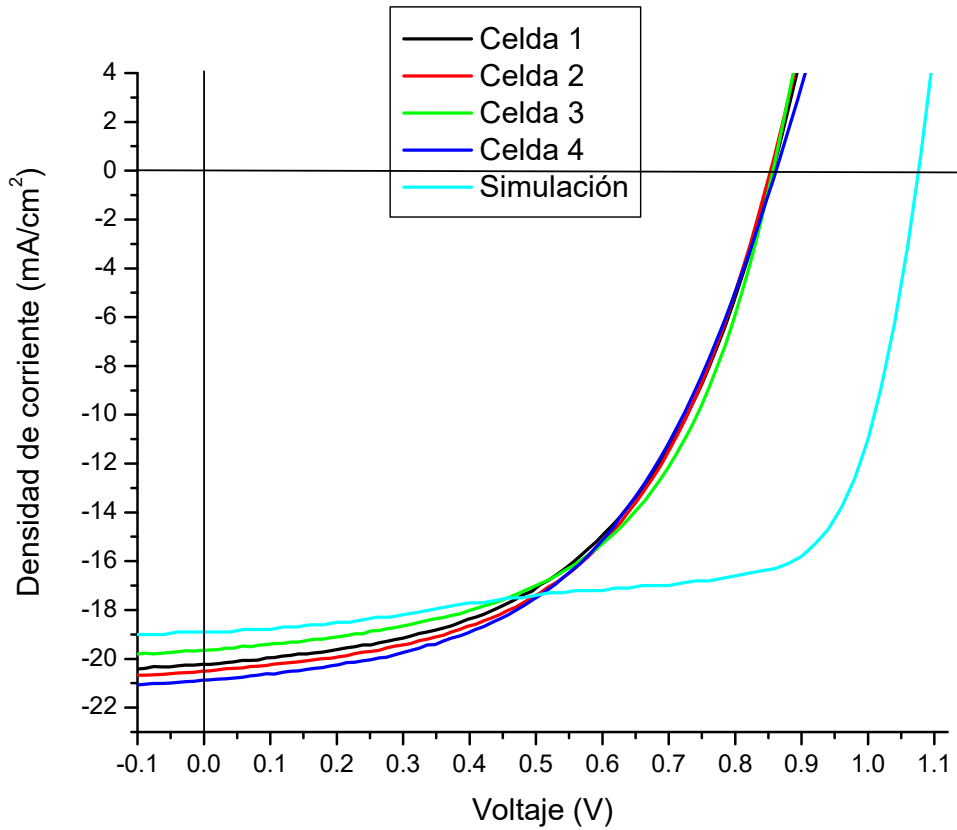


Figura 4.1: Curvas J-V de OSCs experimental y simulada, donde celda 1,2,3 y 4 son las celdas experimentales con configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN/FM.

Tabla 4-1: Parámetros de OSCs basadas en PM6:Y7 (experimental y teórico).

Celdas	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
Celda 1	-20.25	0.85	0.51	8.97
Celda 2	-20.54	0.85	0.52	9.15
Celda 3	-19.59	0.85	0.54	9.18
Celda 4	-20.92	0.85	0.50	9.12
PROMEDIO	-20.33±0.56	0.85	0.52±0.01	9.11±0.09
Simulación	-18.90	1.07	0.69	14.17

El tratamiento térmico aplicado a las diferentes capas de las OSCs mejora la morfología y estabilidad, permitiendo una mayor capacidad de transporte de portadores [65]. Por otro lado, añadir el aditivo cloronaftaleno a la solución de la capa activa también brinda mejor funcionamiento a la OSC tal como lo reportan autores en la literatura que obtienen eficiencias superiores al 15% en dispositivos binarios basados en PM6:Y6 con este mismo aditivo [66]. El cloronaftaleno mejora el empaquetamiento molecular en la capa activa y por lo tanto la extracción de portadores en la interfaz PEDOT:PSS/CA [35].

Las eficiencias obtenidas en este trabajo fueron mayores a las obtenidas al usar aceptores fullerénicos (PCE = 7-9%), esto se puede atribuir a que la serie Y de aceptores no fullerénicos extienden la absorción (banda prohibida más baja), mejorando la transferencia de carga intra e intermolecular debido al apilamiento π - π entre las moléculas [13].

El promedio de eficiencia de las OSCs fabricadas fue de 9.11%. Algunos autores usando los mismos materiales donador-aceptor en la capa activa, han logrado PCE = 15.10%, J_{sc} = 24.23 mA/cm², FF = 0.69 y V_{oc} = 0.82 V [13]. Es importante mencionar que dichos autores usaron como disolvente en la capa activa una combinación de cloroformo y clorobenceno (0.6:0.4), el aditivo usado fue 1,8-diyodooctano (DIO) y la configuración de la celda era invertida, además, el cátodo (Ag) se depositó por evaporación al vacío y algunas OSCs fueron también fabricadas bajo atmósfera inerte; la eficiencia presentada de 15.10% se atribuye a todos estos cambios en la metodología. Recordemos que aquí fue usado como cátodo la mezcla eutéctica FM que se deposita en atmósfera regular de oxígeno y a una temperatura de 90 °C (por goteo), haciendo que el fabricado de las OSCs sea más fácil, rápido y económico.

Investigaciones realizadas con la configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y6/PDINO/Al han obtenido eficiencias de 16.20% y 15.83%; a diferencia de la celda fabricada en este trabajo, el material aceptor fue Y6, para la ETL se usó PDINO y el cátodo era aluminio evaporado [67,68]. Al usar la misma configuración que la presentada en este trabajo, con cátodo de Au, se han

obtenido los siguientes parámetros fotovoltaicos: $V_{oc} = 0.86 \text{ V}$, $J_{sc} = 25.40 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.75$ y $PCE = 16.5\%$ [57], el voltaje obtenido experimentalmente en las celdas fabricadas en este trabajo es muy similar al obtenido por estos autores.

Recientemente, las OSCs están utilizando un derivado del PFN para la ETL, poli-[(9,9-bis(3'-((N,-N-dimetil)-N-etilamonio)-propil)-2,7-fluoreno)-alt-2,7-fluoreno)-alt-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)]dibromuro (PFN-Br), el cual se diferencia principalmente por su contenido de dibromuro, que brinda una mayor estabilidad al dispositivo [69–71]. La estructura química del PFN se puede observar en la figura 2.8a mientras que en la figura 2.8c se presenta la estructura química del PFN-Br. Este derivado de PFN surge debido a que los aceptores no fullerénicos usados en la capa activa, poseen una configuración plana o cuasiplana, lo cual hace que la transferencia de electrones en la interfaz capa activa/PFN sea más compleja, al reemplazar PFN con PFN-Br favorece la recolección de electrones debido a la débil propiedad donadora de electrones del ion bromuro [72]. De los parámetros PV obtenidos en este trabajo, la principal variación que se tiene en las celdas de la literatura y las OSCs fabricadas es el Fill Factor, que se encuentra en un promedio de 0.52 esto indica un ligero aumento en la resistencia en serie que tiene el dispositivo y que, a su vez, disminuye la eficiencia [4].

La PCE de la celda en la simulación fue de 14.17% con un $FF = 0.69$ y una $J_{sc} = 18.90 \text{ mA/cm}^2$. Los parámetros PCE y FF obtenidos de la simulación de la OSC se encuentran por arriba de los valores obtenidos experimentalmente, esto se debe a que el modelo del simulador SCAPS sólo incluye reflexión/transmisión en dos contactos y la absorción en la capa semiconductor, no considera el esparcimiento, la interferencia y las reflexiones intermedias que pueden existir al momento de fabricar las celdas, es decir, el simulador considera un ambiente con condiciones ideales y controladas para su fabricación [56]. El menor valor de J_{sc} en comparación con el experimental, se puede atribuir a la alta densidad de defectos que fue usada; por otro lado, la capa activa en el simulador varió en el uso de Y6 en vez del Y7, esto pudo causar variaciones para las eficiencias reportadas.

Al aumentar el grosor de la CA hasta 110 nm en el simulador SCAPS-1D, la J_{sc} incrementa a 19.31 mA/cm^2 ; esto es debido a que existe una mejor absorción de la luz conforme se aumenta el grosor de la CA y por lo tanto una mayor cantidad de portadores fotogenerados [29].

Caracterización morfológica con AFM

El depósito de las capas de la OSC con spin-coating en modo dinámico permite un ajuste fino de la morfología de las mismas capas depositadas [13]. De izquierda a derecha se presentan las imágenes morfológicas de la HTL (PEDOT:PSS) en la figura 4.2. obteniendo un valor de raíz cuadrada media (RMS) para la rugosidad de 2 nm y un espesor de 39 nm. La RMS reportada en literatura para la rugosidad del PEDOT:PSS es de 1.65 nm [35] por lo que el valor obtenido en las mediciones de AFM de este trabajo se considera aceptable.

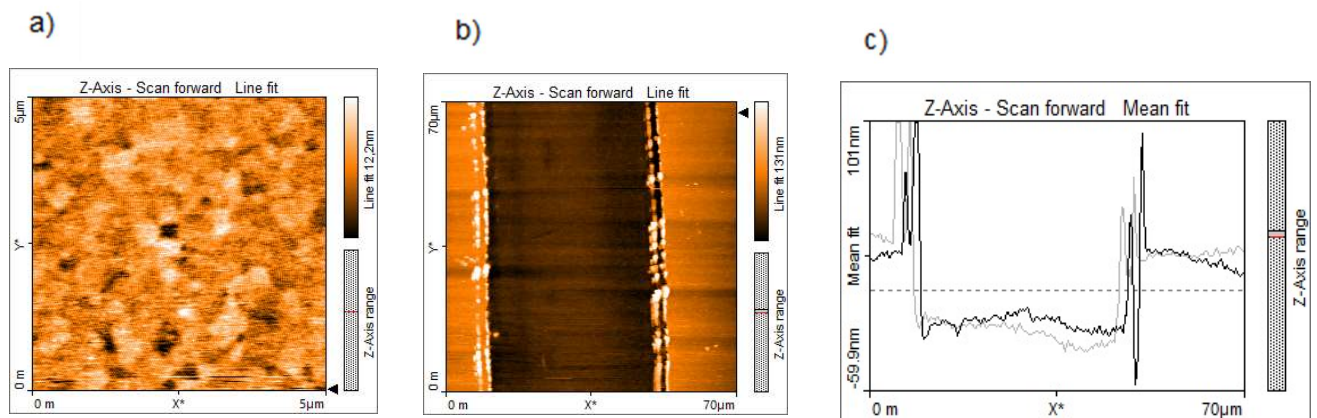


Figura 4.2: Película de PEDOT:PSS: a) rugosidad con $RMS=2 \text{ nm}$, b) espesor de 39 nm y c) escalón.

En la figura 4.3, se presentan las imágenes morfológicas de la capa activa (PM6:Y7), obteniendo un valor de rugosidad $RMS = 2 \text{ nm}$ (figura 4.3a) y un grosor de 96 nm. Para la capa activa con los materiales PM6:Y7, literatura reporta valores de rugosidad de 1.90 nm usando una configuración ITO/ZnO/PM6:Y7/MoO₃/Ag [13], por lo que el valor RMS obtenido en este trabajo para esta capa se podría considerar en el rango adecuado, atribuyéndose a una buena solubilidad del material aceptor en la solución de la capa activa [33].

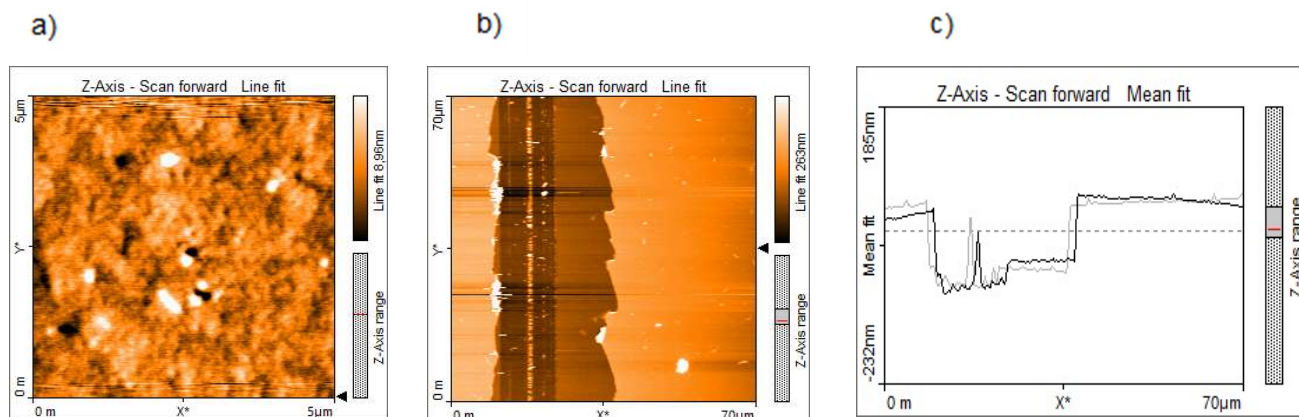


Figura 4.3: Película de PM6:Y7: a) rugosidad con RMS=2 nm, b) espesor de 96 nm y c) escalón

De izquierda a derecha se presentan las imágenes morfológicas de la ETL (PFN) Obteniendo un valor RMS= 4 nm y un espesor de 9 nm.

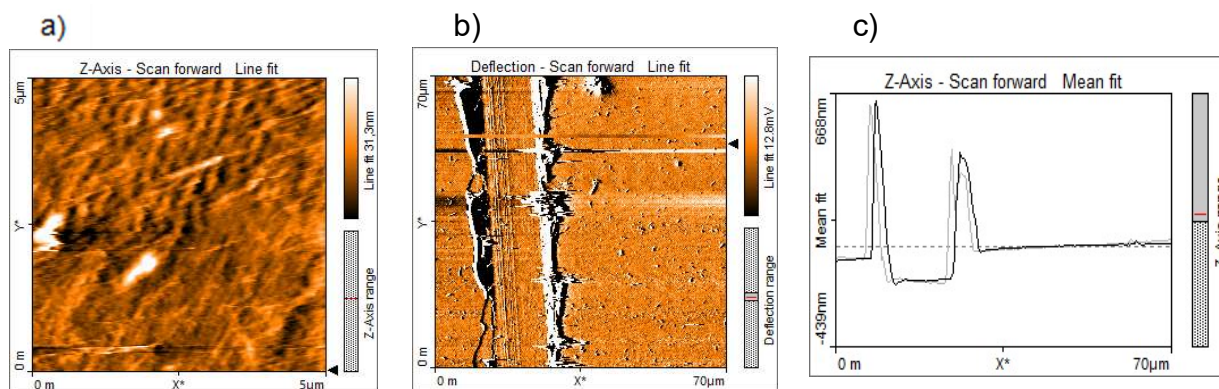


Figura 4.4: Película de PFN: a) rugosidad con RMS= 2nm, b) espesor de 9 nm y c) escalón.

Caracterización de grosores con SEM

Los espesores también fueron medidos mediante SEM, la imagen del corte transversal obtenida mediante SEM se puede ver en la figura 4.5 donde de izquierda a derecha se encuentra el ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN. Se tiene un grosor de aproximadamente 45 nm para la HTL, 95 nm para la capa activa y 3 nm para la ETL. El espesor para el ITO fue de unos 206 nm, de acuerdo al fabricante Delta Technologies debe de estar en un rango de 160 nm-200 nm.

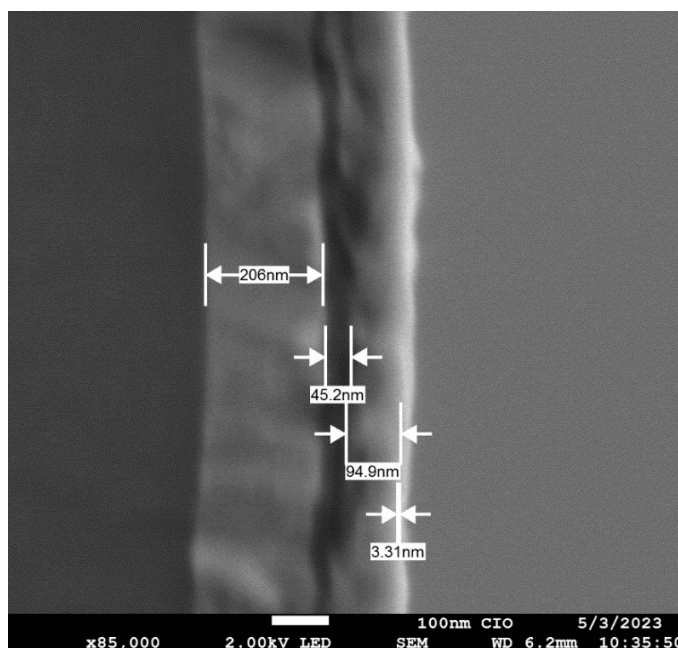


Figura 4.5: Corte transversal con configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN de izquierda a derecha vista en SEM.

Dichos valores de espesores son muy cercanos a los obtenidos con el AFM. En el caso de la capa ETL, al ser un grosor demasiado pequeño, se considera que pudo haber un error manual al momento de hacer la medición en el SEM, pero se conserva la tendencia de ser una capa altamente delgada. El grosor que presenta la capa activa se considera que está dentro de lo reportado por otros autores, aproximadamente 100 nm [32], este grosor es adecuado para evitar que las cargas comiencen a recombinarse (debido a la mayor distancia que las cargas tendrían que recorrer) [73] pero es lo suficientemente grueso para generar la mayor cantidad de excitones.

Se realizó una prueba de eficiencia cuántica externa (EQE), de la celda, dando como resultado la gráfica de la figura 4.6.

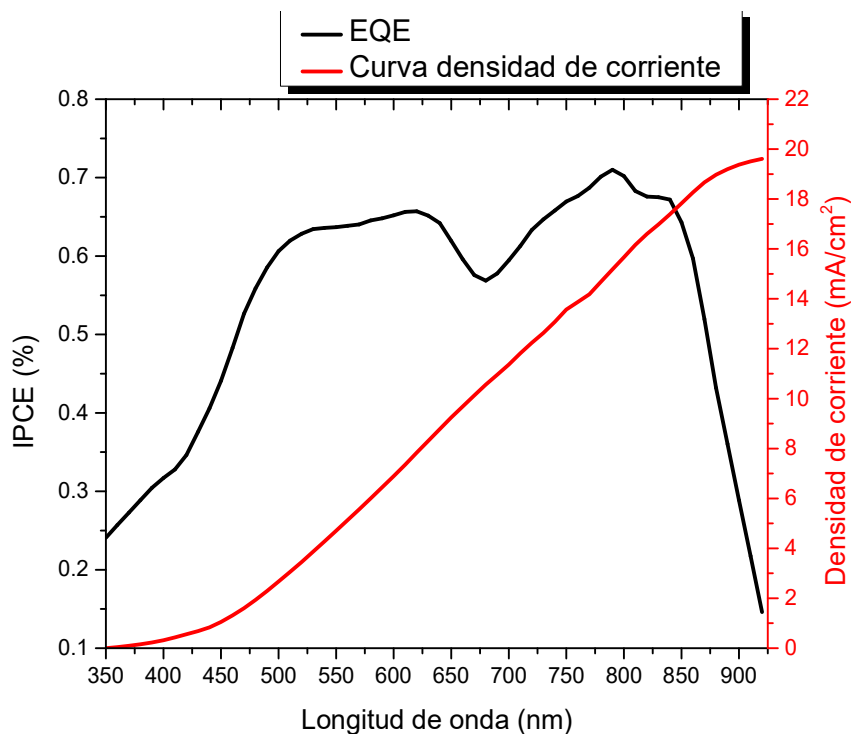


Figura 4.6: Eficiencia cuántica externa EQE de la OSC con configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PM6:Y7/PFN/FM (curva negra) y densidad de corriente (curva roja) obtenida con la ecuación 2.5.

La curva densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) que se observa en la figura 4.6 (curva roja), fue obtenida al integrar el producto de EQE medido y el número de fotones incidentes en cada longitud de onda de manera alternativa a la determinada a través de las curvas J-V, como se indica en la ecuación 2.5 [38], dando como resultado una $J_{sc} = 19.60 \text{ mA/cm}^2$, al ser comparado con el valor promedio de J_{sc} que se obtuvo de las celdas ($J_{sc} = 20.33 \text{ mA/cm}^2$), se observa que dichos valores son muy cercanos, brindando veracidad de las corrientes obtenidas con el simulador.

La literatura reporta que el material donador PM6 presenta una banda de absorción que se encuentra entre los 400-700 nm mientras que el material aceptor no fullerénico, Y7, presenta una banda de absorción de 600-1000 nm [13]. La figura 4.7a presenta la gráfica de absorción de los materiales PM6 y Y7 (por separado)

obtenida de la literatura [74] mientras que la figura 4.7b muestra la absorción de los materiales en mezcla.

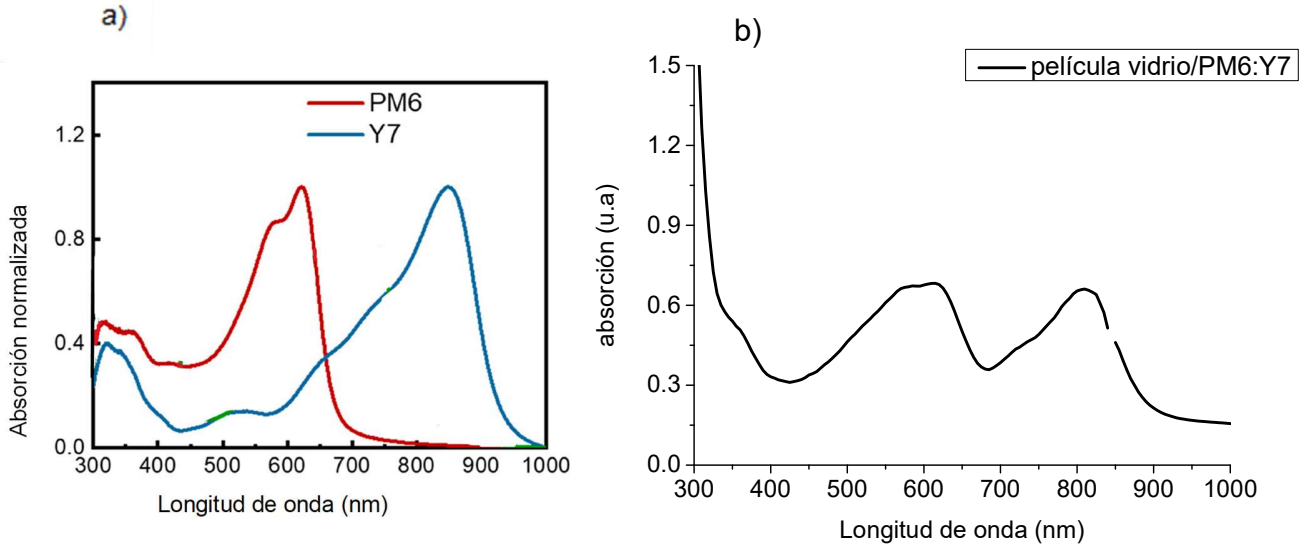


Figura 4.7: a) espectro UV-Vis normalizado de absorción de PM6 y Y7 [74] y b) espectro de la mezcla (fuente propia).

En la figura 4.6 se puede ver una cresta entre los 500-650 nm, ésta puede atribuirse al material PM6; la siguiente cresta se observa entre los 720-825 nm, atribuyéndose al material aceptor; esto sustentándose de los espectros de absorción de ambos materiales presentados en la figura 4.7, en los que se observan valores de absorción en 550-625 nm para PM6 y de 800-825 nm para Y7. Con esto, se puede demostrar la presencia de los 2 materiales de la capa activa en la OSC.

OSCs dopadas en la capa activa.

Una vez optimizadas las OSCs basadas en PM6:Y7, se añadieron las nanoarquitecturas en la capa activa. La figura 4.8 muestra gráficos promedio J-V de las OSCs de referencia, dopadas en la capa activa con Ag₂S y dopadas con MoS₂. Estas celdas presentan la misma área que las basadas en PM6:Y7 y fueron realizadas bajo las mismas condiciones. En las Tablas 4-1, 4-2 y 4-3, se presentan los parámetros fundamentales obtenidos de las OSCs basadas en PM6:Y7,

dopadas con nanoesferas de MoS₂ (a dopamiento de 1 y 2 %) y nanopartículas de Ag₂S (dopadas al 2 %), respectivamente.

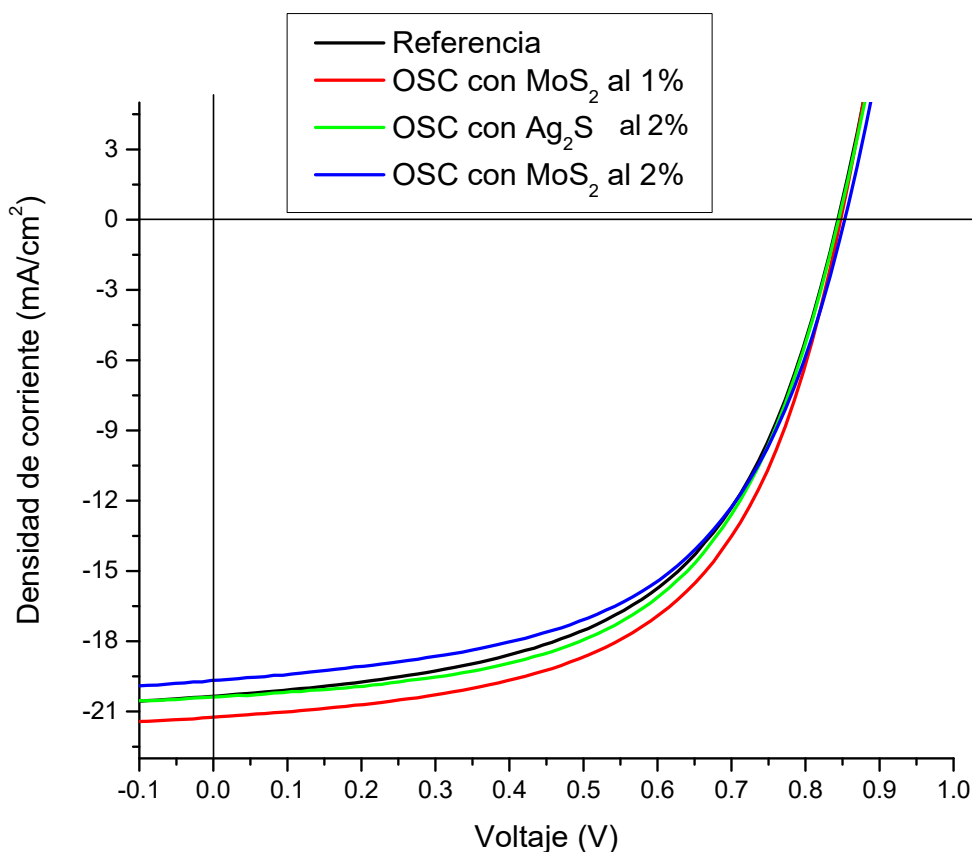


Figura 4.8: Curva promedio J-V de OSCs basadas en PM6:Y7 (referencias y dopadas).

Se puede observar que la curva verde (dopada con Ag₂S al 2%) tiene un comportamiento similar a la celda de referencia (curva negra) mientras que la curva roja (dopada con nanoesferas de MoS₂ al 1%) presenta un mejor comportamiento y se nota una J_{sc} mayor. Por otro lado, la curva azul (dopada con nanoesferas de MoS₂ al 2 %) presenta un valor J_{sc} menor comparado con las otras 3 curvas. El V_{oc} se conserva en el mismo valor para el caso de las 4 curvas.

Tabla 4-2: Parámetros obtenidos de las OSCs basadas en PM6:Y7 (referencia).

Celda	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
Celda 5	-20.83	0.85	0.53	9.55
Celda 6	-20.54	0.83	0.55	9.56
Celda 7	-20.16	0.84	0.55	9.49
Celda 8	-22.06	0.83	0.51	9.47
Celda 9	-18.20	0.84	0.59	9.26
PROMEDIO	-20.36±1.40	0.84	0.55±0.02	9.46±0.12

Las celdas de referencia tuvieron un ligero incremento de eficiencia comparadas con las fabricadas inicialmente (Tabla 4-1), con una PCE promedio de 9.46%, esto se debe a que se tuvo un mejor control de depósito y fabricación de las capas.

Trabajos previos, han reportado el uso de nanocristales de disulfuro de hierro de pirita (FeS_2) como segundo aceptor de electrones en la capa activa usando una configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC71BM/PFN/FM [75]. En un porcentaje peso de 0.5% de FeS_2 , se presentaron los mejores parámetros eléctricos, con una eficiencia de 6.02% y una J_{sc} =15.31 mA/cm², en comparación con la celda de referencia que presentaba una eficiencia de 4.98% y una J_{sc} =14.48 mA/cm²; al ser estudiadas mediante espectroscopía de impedancia, se concluye que la mejora de eficiencia por la introducción de FeS_2 se debe principalmente a que éste reduce la recombinación de cargas y mejora el transporte de las mismas, al obtener un bajo valor de recombinación y de resistencia en serie (resistencia total del dispositivo, influyendo en la J_{sc}) [75].

Otros trabajos han usado la configuración vidrio/ITO/PM6:Y6/PFN-Br/Ag dopando la capa activa con (12a,18a)5,6,12,12a,13,18,18a,19-Octahydro-5,6-dimethyl-13,18[1',2']-benzenobisbenzimidazo[1,2-b:2',1'd]benzo[*l*][2.5]benzodiazocina potásica aducto triflato (DMBI-BDZC) en una concentración de 0.02% [76], mejorado el rendimiento de la OSC con una PCE=18.33% y un FF=0.80 en comparación con la celda no dopada que presentaba una PCE=17.17% y un FF=0.78, atribuyendo la mejora de PCE y FF al aumento de movilidad de electrones y huecos en la capa activa (μ_e y μ_h , respectivamente) que poseen las celdas dopadas

($\mu_e=8.84 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ y $\mu_h = 8.22 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) en comparación con las celdas no dopadas ($\mu_e=6.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ y $\mu_h = 5.82 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$). Por otro lado, la J_{sc} también presentó un incremento pasando de 25.92 mA/cm^2 a 26.79 mA/cm^2 , esto debido a que la inyección de electrones desde el cátodo a la capa activa, mejora debido a que el nivel de Fermi se vuelve más cercano al LUMO del Y6 después de dopar la capa activa [76].

Uno de los factores que influye en el rendimiento que puede presentar una OSC es la concentración de dopaje de las nanoarquitecturas [75], por tal motivo, se manejaron dos diferentes concentraciones de dopaje con las nanoesferas de MoS_2 en la capa activa, siendo éstas de 1 y 2 %.

Tabla 4-3: Parámetros obtenidos de las OSCs basadas en PM6:Y7 con nanoesferas de MoS_2 en su capa activa a concentraciones de dopaje de 1 y 2%.

Celda	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
Porcentaje de dopado al 2%				
<i>celda 10</i>	-18.83	0.85	0.55	8.89
<i>celda 11</i>	-20.06	0.85	0.57	9.76
<i>celda 12</i>	-20.12	0.84	0.53	9.22
PROMEDIO	-19.67±0.72	0.85	0.55±0.02	9.29±0.43
Porcentaje de dopado al 1%				
<i>celda 13</i>	-21.87	0.83	0.54	9.97
<i>celda 14</i>	-20.92	0.83	0.57	10.09
<i>celda 15</i>	-21.78	0.85	0.54	10.17
<i>celda 16</i>	-20.54	0.85	0.56	9.99
<i>celda 17</i>	-21.11	0.85	0.56	10.12
<i>celda 18</i>	-21.33	0.85	0.59	10.8
PROMEDIO	-21.26±0.51	0.84±0.01	0.56±0.01	10.19±0.30

Las OSCs presentaron un mejor rendimiento con un porcentaje de dopado del 1 % v/v en la capa activa. Al tener una concentración de dopaje del 2 %, la eficiencia promedio (PCE = 9.29%) fue más baja que la de la referencia mientras que al añadir las nanoesferas de MoS_2 en la capa activa al 1 %, incrementó un 7.71% de rendimiento en las OSCs, obteniendo una PCE = 10.19% en comparación con la celda de referencia que presentó una PCE = 9.46%. Esta mejora se puede atribuir

a que las nanoarquitecturas presentes en la capa activa permiten un efectivo transporte de electrones y huecos hacia sus respectivos electrodos [32]. Por otro lado, se presentó un aumento en la densidad de corriente de cortocircuito, pasando de 20.36 mA/cm² a 21.26 mA/cm², este parámetro se encuentra estrechamente ligado a la capa activa, demostrando que las nanoarquitecturas tuvieron efecto en esta capa, atribuyéndose al efecto de resonancia plasmónica superficial que poseen estas nanoesferas metálicas [18].

Algunas investigaciones han estudiado el efecto que tendría las nanoarquitecturas de MoS₂ en las OSCs, principalmente al utilizarse únicamente como HTL o dopada. Al usarse una configuración vidrio/ITO/HTL/PM6:Y7/PFN-Br/Ag, se ha obtenido una PCE = 10.9% (con MoS₂ como HTL únicamente) mientras que al usar PEDOT:PSS dopado con MoS₂ como HTL, se obtuvo una eficiencia de 14.9% [53], esto debido a que la función de trabajo del PEDOT:PSS aumenta gracias al MoS₂, mejorando la conductividad de la película y el transporte de huecos. Es importante mencionar que, en este estudio, la forma que presentaban las nanoarquitecturas de MoS₂ eran de nanohojas [53].

Otras investigaciones usando la configuración vidrio/ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Ag reportan una eficiencia de 9.0%; al dopar la HTL (PEDOT:PSS) con MoS₂ en conjunto con grafeno, la eficiencia aumenta hasta PCE = 9.4%, incrementando el rendimiento de la OSC un 4.4%, este aumento se atribuye a que el dopaje incrementa la conductividad que existe en la HTL [77].

Se ha estudiado el efecto teórico (usando el mismo software que en este trabajo: SCAPS-1D) que tendría usar estas nanoarquitecturas únicamente en la capa activa con una configuración Al/grafeno/In₂S₃/MoS₂/Sb₂S₃/Ni obteniendo una eficiencia de 27.85%, una J_{sc}=35.09 mA/cm², V_{oc}=0.92 V y FF=0.85. El buen rendimiento de esta celda simulada se debe a que la capa activa tenía un grosor de 1 μm, mientras que la capa ETL presentaba un grosor de 50 nm, sin embargo, estos grosores podrían llegar a causar un efecto negativo al fabricar estas celdas experimentalmente [78].

Estudiar el efecto que tienen las nanoesferas de MoS₂ en la capa activa de las OSCs serían un gran avance en esta área debido a que las investigaciones consultadas,

usan estas nanoesferas como material dopante o sustituyente en la HTL de las OSCs o en celdas solares sensibilizadas por colorante [53,54,79].

Tabla 4-4: Parámetros obtenidos de las OSCs basadas en PM6:Y7 con nanopartículas de Ag_2S en su capa activa.

Celda	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
Celda 19	-21.21	0.84	0.55	9.86
Celda 20	-19.59	0.85	0.57	9.51
PROMEDIO	-20.40±1.14	0.84	0.56±0.01	9.68±0.24

Las PCE de las celdas fabricadas con nanopartículas de Ag_2S en la capa activa, aumentó en un 0.22%; las celdas dopadas presentaron una PCE = 9.68% mientras que la celda de referencia obtuvo una PCE = 9.46%. Este aumento se encuentra dentro del rango del error experimental, por lo que no se puede concluir que el aumento de las eficiencias sea debido a las nanopartículas de Ag_2S , sin embargo, no se elimina esa posibilidad.

Algunas investigaciones reportan un dopamiento de nanoarquitecturas de plata en la capa activa y/o ETL. Al ser dopados con nanopartículas de plata únicamente en la capa ETL, usando una configuración ITO/ZnO/PTB7:PCBM/MoO₃/Ag, se obtuvo un eficiencia de 6.98 %, comparada con la OSC no dopada que presentaba una PCE = 6.53% [80]. Las OSCs dopadas en la capa activa y la ETL con nanopartículas de Ag, usando la configuración antes mencionada, presentó una PCE = 7.53%. La diferencia de eficiencias entre las investigaciones y el trabajo aquí presentado se debe a que los materiales usados en la CA no son los mismos, pero se hace notar el efecto que tiene el añadir las nanopartículas en diferentes capas de la OSC, al aumentar los rendimientos 6.89% (OSC dopadas únicamente en la ETL) y 15.31% (OSC dopadas en CA y ETL).

Se realizaron caracterizaciones en AFM para conocer la rugosidad que presentaba la capa activa con las nanopartículas de Ag_2S incorporadas, considerando que las

capas HTL y ETL conservarían las rugosidades de la celda no dopada, es decir, de 2 y 4 nm, respectivamente.

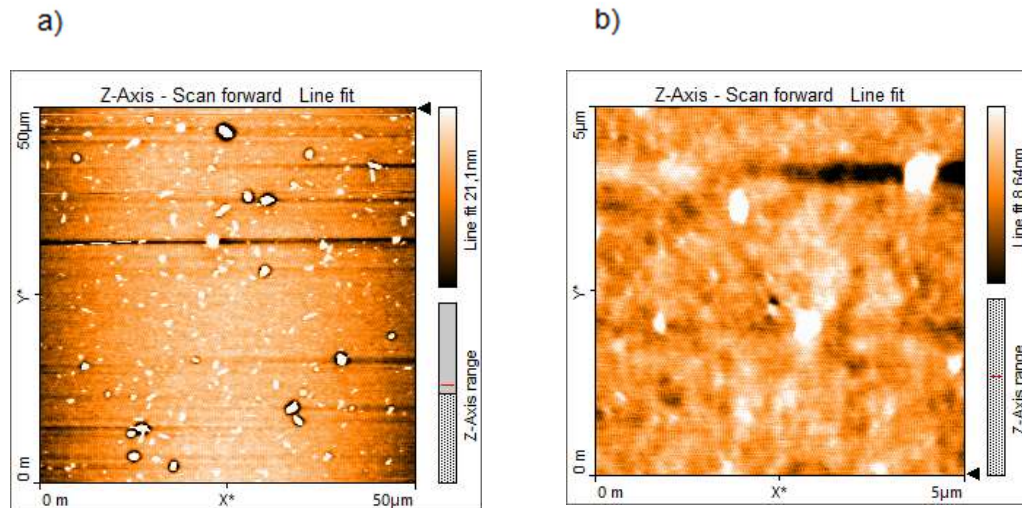


Figura 4.9: Capa activa (PM6:Y7) con nanopartículas de Ag_2S a a) $50 \mu m$ y b) $5 \mu m$.

La rugosidad obtenida fue de 2 nm, sin embargo, a una escala de $50 \mu m$, se pueden observar pequeños círculos blancos en la capa, atribuyéndose a una mala disolución de los materiales PM6:Y7 o a agregación.

Nanopartículas de Ag_2S

Caracterización SEM.

En la figura 4.10 se puede observar las imágenes en SEM de las nanopartículas de Ag_2S , presentando un tamaño aproximado de 50-60 nm de diámetro. Este tamaño se considera mayor al aceptado para usarse como agente dopador para la capa activa, (en literatura es de 20 nm [52]) considerando que el grosor de la capa activa se encuentre en casi 100 nm, por lo que el bajo aumento de eficiencia de las OSC dopadas con estas nanopartículas se pudiera atribuir a esto. El tamaño de las nanopartículas juega un papel importante para mejorar la J_{sc} , mejorando los procesos de difusión de luz [52]. Por otro lado, la caracterización de rugosidad

muestra residuos de material no disuelto que también puede afectar en el rendimiento de las celdas.

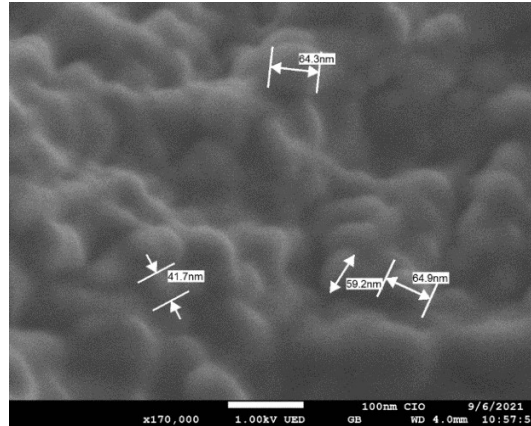


Figura 4.10: Imágenes SEM de las nanopartículas de Ag₂S.

La figura 4.11 presenta el espectro obtenido del EDS, mostrando la presencia principal de plata y azufre, esto con el fin de comprobar que se tenía dichos materiales en las nanopartículas.

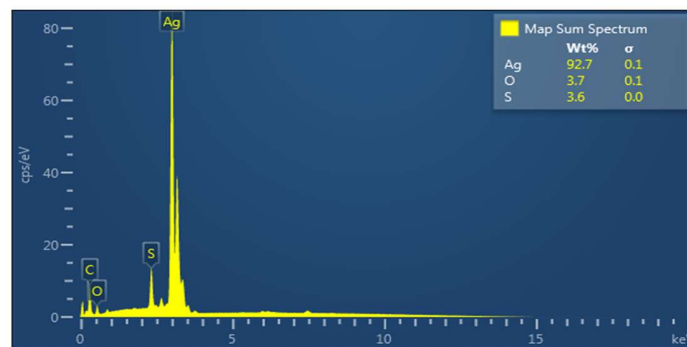


Figura 4.11: EDS de las nanopartículas de Ag₂S.

Se observa que se tiene un porcentaje de 92.7% de Ag y 3.6% de S. Comparado con literatura que reporta porcentajes de 83.46% de Ag y 16.54% de S para nanopartículas de Ag₂S [50], la concentración de Ag que contienen las nanopartículas que se usaron en este trabajo es mayor.

Nanoesferas de MoS₂

Caracterización EDS.

El tamaño de las nanoesferas de MoS₂ fue de aproximadamente 50-60 nm, lo que concuerda con lo reportado en la literatura consultada para el proceso de síntesis hidrotérmal L-cisteína que se usó para la síntesis de estas nanoesferas (tamaño aproximado de nanoesferas reportado es de 60 nm [58]), sin embargo, algunos autores reportan que el tamaño de las nanoesferas para que sean óptimas a usar en las OSCs debe de ser de entre 10 nm y 20 nm [81].

La literatura reporta que este nanomaterial (MoS₂) se encuentra en las arquitecturas 2D, por lo que forman nanoplacas para que puedan ser usados en la HTL [53]. En este trabajo, se deseaba una forma circular debido a que se usaría para dopar la capa activa.

El espectro de EDS (figura 4.12) muestra la presencia de molibdeno en un 73.7% y azufre en un 22.0%, con lo que se comprueba que el MoS₂ es un dicalcogenuro de metales de transición, al poseer el metal de transición (Mo) y el calcógeno (S) [82]. El resto del peso lo tiene el oxígeno.

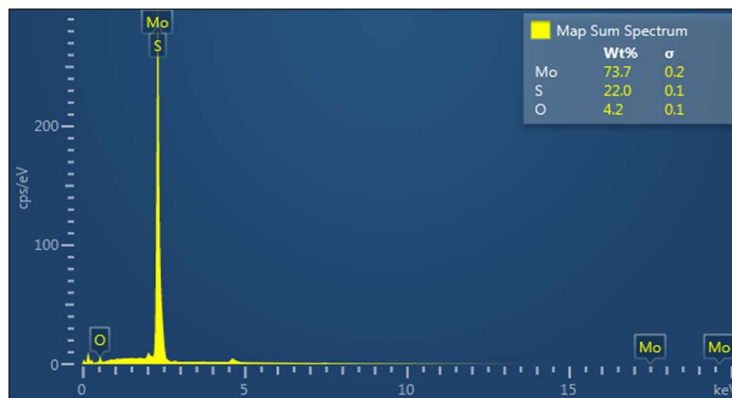


Figura 4.12 EDS de las nanoplacas de MoS₂.

Caracterización TEM

Se realizaron análisis de las nanoesferas de MoS₂ en TEM a diferentes escalas para conocer la forma que tendrían, obteniendo las imágenes de la figura 4.13. A la escala de 200 y 100 nm, las aglomeraciones se observan en forma de balones. Se

considera que la forma que tiene las nanoarquitecturas pudieran tener efecto en las eficiencias de la OSC, por lo que un mejor control de síntesis podría aumentar las eficiencias en las celdas.

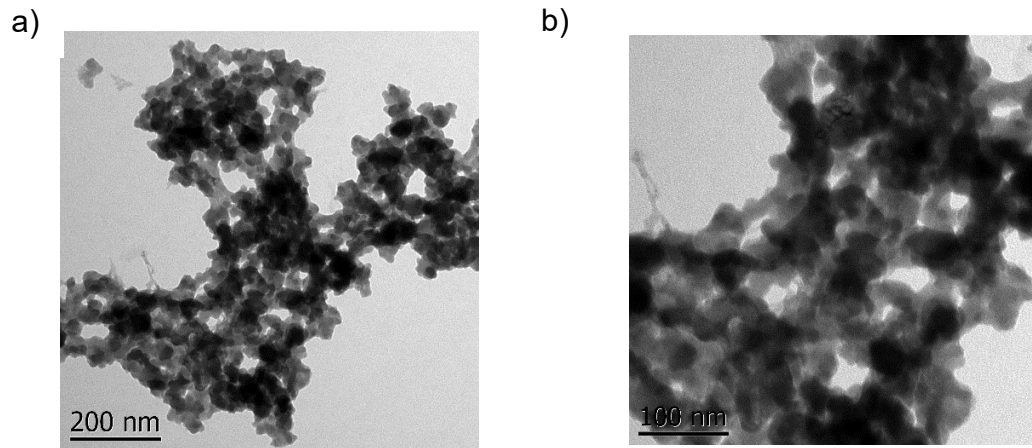


Figura 4.13: TEM de las nanoesferas de MoS₂ a escala de a) 200 nm, b) 100 nm. Las nanoesferas presentan un diámetro aproximado de 50 nm.

Conclusiones.

Las celdas solares orgánicas presentadas en este trabajo a base de PM6:Y7, obtuvieron eficiencias promedio de 9.11 % comparadas con la literatura, estas eficiencias se encuentran por debajo de lo reportado, esto se puede atribuir al control que se tiene al momento de la fabricación. Dichas eficiencias aumentaron a PCE = 10.19% al dopar la capa activa al 1 % con nanoesferas de MoS₂, mostrando el efecto positivo que puede tener el dopar la capa activa mejorando el transporte y disociación de cargas. Por otro lado, la incorporación de nanopartículas de Ag₂S en la capa activa en una concentración de 2 %, aumentó la eficiencia a PCE = 9.68%; lo cual también demuestra el efecto positivo que tendría el añadir estas nanopartículas en las OSCs para aumentar su rendimiento.

La simulación con el software SCAPS-1D fue de 14.17%, acercándose más a las eficiencias reportadas con los materiales donador/aceptor usados en este trabajo. Esto se debe a que el software toma condiciones ideales, sin embargo, hay que considerar que el aceptador fue reemplazado por Y6.

Los valores de rugosidad y espesores obtenidos con el AFM fueron muy cercanos a los presentados en la literatura (de entre 2 y 4 nm) lo que permiten hacer notar la disminución de pérdidas que pueden existir por las altas rugosidades. Los espesores de cada capa se encontraron entre los valores aceptables, en el caso de la capa activa, fue de 96 nm. Este grosor se considera óptimo para disminuir la recombinación que podría existir en la celda.

Las nanoarquitecturas añadidas en la solución de la capa activa tuvieron un efecto positivo al aumentar las eficiencias presentadas por las OSCs, con esto, se hace notar que las nanoarquitecturas metálicas benefician la absorción y transporte de las cargas, debido al efecto LSPR que poseen.

Perspectivas y recomendaciones.

Las eficiencias presentadas en este trabajo se consideran aceptables a nivel laboratorio, sin embargo, se recomienda seguir analizando y fabricando dispositivos con la configuración aquí usada modificando las diferentes concentraciones de nanoarquitecturas con las cuales es dopada la capa activa. Esto con el fin de establecer un porcentaje ideal de este tipo de nanoarquitecturas para poder lograr eficiencias por arriba del 13 %. Se sugiere realizar nuevamente la síntesis de las nanoarquitectura con el fin de tener un mejor control del tamaño y forma que éstas pueden presentar.

Por otro lado, se recomienda cambiar el material usado como capa transportadora de electrones (PFN) por el material PFN-Br, el cual, en base a la literatura está siendo más ampliamente usado para las OSC y dando mejores resultados; además, también es ampliamente usado en la simulación de SCAPS-1D.

Referencias.

- [1] J. Gonzáles Velasco, *Energías renovables*, Barcelona, 2012.
- [2] T.N. Nchofoung, H.K. Fotio, C.W. Miamo, Green taxation and renewable energy technologies adoption: A global evidence, *Renewable Energy Focus*. 44 (2023) 334–343. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2023.01.010>.
- [3] UNITED NATIONS, What is renewable energy?, <https://www.un.org/en/climatechange/what-is-renewable-energy>. (2023).
- [4] B. Sharma, A.S. Mathur, V.K. Rajput, I.K. Singh, B.P. Singh, Device modeling of non-fullerene organic solar cell by incorporating CuSCN as a hole transport layer using SCAPS, *Optik*. 251 (2022) 168457. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168457>.
- [5] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, *Fuentes de energía renovable y mitigación del cambio climático*, 2011.
- [6] M. Ghorab, A. Fattah, M. Joodaki, Fundamentals of organic solar cells: A review on mobility issues and measurement methods, *Optik*. 267 (2022) 169730. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169730>.
- [7] K.M. Katubi, M. Saqib, M. Maryam, T. Mubashir, M.H. Tahir, M. Sulaman, Z.A. Alrowaili, M.S. Al-Buriahi, Machine learning assisted designing of organic semiconductors for organic solar cells: High-throughput screening and reorganization energy prediction, *Inorg Chem Commun*. 151 (2023) 110610. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110610>.
- [8] A. Khalil, Z. Ahmed, F. Touati, M. Masmoudi, Review on organic solar cells, in: *2016 13th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD)*, IEEE, 2016: pp. 342–353. <https://doi.org/10.1109/SSD.2016.7473760>.
- [9] B. Kippelen, J.-L. Brédas, Organic photovoltaics, *Energy Environ Sci*. 2 (2009) 251. <https://doi.org/10.1039/b812502n>.
- [10] K. Sharma, V. Sharma, S.S. Sharma, Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status, *Nanoscale Res Lett*. 13 (2018) 381. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>.
- [11] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari, A. Khare, A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status, *Sol Energy*. 198 (2020) 665–688. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080>.
- [12] A. Singh, A. Dey, P.K. Iyer, Collective effect of hybrid Au-Ag nanoparticles and organic-inorganic cathode interfacial layers for high performance polymer solar cell, *Sol Energy*. 173 (2018) 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.052>.

- [13] T. Gokulnath, R. Durga Gayathri, H.-Y. Park, J. Kim, H. Kim, J. Kim, S. Sudhaker Reddy, J. Yoon, S.-H. Jin, Highly efficient layer-by-layer deposition solar cells achieved with halogen-free solvents and molecular engineering of non-fullerene acceptors, *Chem. Eng. J.* 448 (2022) 137621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137621>.
- [14] D. Xia, Z. Zhang, C. Zhao, J. Wang, J. Xia, G. Chen, S. Li, Z. Tang, S. You, W. Li, Fullerene as an additive for increasing the efficiency of organic solar cells to more than 17%, *J Colloid Interface Sci.* 601 (2021) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.033>.
- [15] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, Polymer solar cells, *Nat Photonics.* 6 (2012) 153–161. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.11>.
- [16] H. Jin, X. Wang, R. Chu, J. Subbiah, D.J. Jones, A.R.J. Nelson, I.R. Gentle, P.L. Burn, P.E. Shaw, Power losses in conventional and inverted non-polymeric donor:fullerene bulk heterojunction solar cells - The role of vertical phase separation in BQR:PC71BM blends, *Org Electron.* 108 (2022) 106594. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106594>.
- [17] National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best Research-Cell Efficiency Chart, (2023).
- [18] S. Park, C.E. Song, D.H. Ryu, D. Oh, J. Kim, I.-N. Kang, Efficient ternary organic solar cells with BT-rhodanine-based nonfullerene acceptors in a PM6:Y6-BO blend, *Polymer.* 257 (2022) 125267. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125267>.
- [19] B. Wang, X. Chen, Z. Zhang, Y. Zhang, C. Xiao, Y. Wu, C. Zhao, W. Li, Simple Sn-based coordination complex as cathode interlayer for efficient organic solar cells, *Org Electron.* 108 (2022) 106577. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106577>.
- [20] EcolInventos, La próxima revolución solar: todo será un panel fotovoltaico, (2023).
- [21] L. Vizcarra, Celdas solares orgánicas: Una alternativa, Keeui Solar. (2021).
- [22] M. Stella, STUDY OF ORGANIC SEMICONDUCTORS FOR DEVICE APPLICATIONS, UNIVERSITAT DE BARCELONA, 2009.
- [23] Askari. Mohammad Bagher*, Introduction to Organic Solar Cells, *Sustainable Energy*, 2 (2014) 85–90.
- [24] B. Du, R. Yang, Y. He, F. Wang, S. Huang, Nondestructive inspection, testing and evaluation for Si-based, thin film and multi-junction solar cells: An overview, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 78 (2017) 1117–1151. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.017>.

- [25] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C.J. Brabec, Organic tandem solar cells: A review, *Energy Environ Sci.* 2 (2009) 347. <https://doi.org/10.1039/b817952b>.
- [26] R. Wang, M. Han, Y. Wang, J. Zhao, J. Zhang, Y. Ding, Y. Zhao, X. Zhang, G. Hou, Recent progress on efficient perovskite/organic tandem solar cells, *J. Energy Chem.* 83 (2023) 158–172. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.04.036>.
- [27] W.B. Tarique, A. Uddin, A review of progress and challenges in the research developments on organic solar cells, *Mater Sci Semicond Process.* 163 (2023) 107541. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107541>.
- [28] E. Moustafa, J. Pallares, L.F. Marsal, Revealing the Influence of Annealing Treatment on the Performance of Non-Fullerene Organic Photovoltaics, in: 2021 35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), IEEE, 2021: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/SBMicro50945.2021.9585750>.
- [29] E. Widiyanto, Y. Firdaus, Shobih, L.M. Pranoto, K. Triyana, I. Santoso, N.M. Nursam, Device modeling of two-dimensional hole transport materials for boosting the performance of non-fullerene acceptor bulk heterojunction organic solar cells, *Opt Mater.* 132 (2022) 112771. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112771>.
- [30] S. Ganesan, S. Mehta, D. Gupta, Fully printed organic solar cells – a review of techniques, challenges and their solutions, *Opto-Electron Rev.* 27 (2019) 298–320. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2019.09.002>.
- [31] Y. Zhang, Z. Liang, J. He, W. Ni, M. Li, Y. Geng, Morphology manipulation for highly miscible photovoltaic blend of carboxylate-substituted polythiophene:Y6, *Dyes Pigm.* 202 (2022) 110269. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110269>.
- [32] A. Srivastava, D.P. Samajdar, D. Sharma, Plasmonic effect of different nanoarchitectures in the efficiency enhancement of polymer based solar cells: A review, *Sol Energy.* 173 (2018) 905–919. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.028>.
- [33] J. Song, Z. Bo, Asymmetric molecular engineering in recent nonfullerene acceptors for efficient organic solar cells, *Chin Chem Lett.* (2023) 108163. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.108163>.
- [34] N. Tokmoldin, S.M. Hosseini, M. Raoufi, L.Q. Phuong, O.J. Sandberg, H. Guan, Y. Zou, D. Neher, S. Shoaee, Extraordinarily long diffusion length in PM6:Y6 organic solar cells, *J Mater Chem A Mater.* 8 (2020) 7854–7860. <https://doi.org/10.1039/D0TA03016C>.

- [35] B.-H. Jiang, P.-H. Chan, Y.-W. Su, H.-L. Hsu, R.-J. Jeng, C.-P. Chen, Surface properties of buffer layers affect the performance of PM6:Y6–based organic photovoltaics, *Org Electron.* 87 (2020) 105944. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105944>.
- [36] A. Iwan, A. Chuchmała, Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells, *Prog Polym Sci.* 37 (2012) 1805–1828. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.08.001>.
- [37] J. Ajayan, D. Nirmal, P. Mohankumar, M. Saravanan, M. Jagadesh, L. Arivazhagan, A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies, *Superlattices Microstruct.* 143 (2020) 106549. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106549>.
- [38] O. Amargós-Reyes, J.-L. Maldonado, D. Romero-Borja, D. Barreiro-Argüelles, I. Caballero-Quintana, 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, *J Mater Sci.* 54 (2019) 2427–2445. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2956-2>.
- [39] Galloway Group, *Atomic Force Microscopy: A Guide to Understanding and Using the AFM*, Spring. (2004).
- [40] E.K. Kosareva, A.N. Pivkina, N. V. Muravyev, Atomic force microscopy in energetic materials research: A review, *Energetic Materials Frontiers.* 3 (2022) 290–302. <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2022.05.004>.
- [41] Thermo Fisher SCIENTIFIC, *Scanning Electron Microscopy Working Principle*, 2019.
- [42] J. Campbell, S. Burkitt, N. Dong, C. Zavaleta, Nanoparticle characterization techniques, in: *Nanoparticles for Biomedical Applications*, Elsevier, 2020: pp. 129–144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816662-8.00009-6>.
- [43] B. Lee, S. Yoon, J.W. Lee, Y. Kim, J. Chang, J. Yun, J.C. Ro, J.-S. Lee, J.H. Lee, Statistical Characterization of the Morphologies of Nanoparticles through Machine Learning Based Electron Microscopy Image Analysis, *ACS Nano.* 14 (2020) 17125–17133. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c06809>.
- [44] M. Omid, A. Fatehinya, M. Farahani, Z. Akbari, S. Shahmoradi, F. Yazdian, M. Tahriri, K. Moharamzadeh, L. Tayebi, D. Vashaei, Characterization of biomaterials, in: *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, Elsevier, 2017: pp. 97–115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100961-1.00007-4>.
- [45] B. Fultz, J. Howe, The TEM and Its Optics, in: 2013: pp. 59–115. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29761-8_2.

- [46] A. Kaech, *An Introduction to Electron Microscopy Instrumentation, Imaging and Preparation*, Zürich, 2013.
- [47] G.T. Mola, M.C. Mthethwa, M.S.G. Hamed, M.A. Adedeji, X.G. Mbuyise, A. Kumar, G. Sharma, Y. Zang, Local surface plasmon resonance assisted energy harvesting in thin film organic solar cells, *J Alloys Compd.* 856 (2021) 158172. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158172>.
- [48] W. Wang, C. Yang, S. Xiong, X. Wang, Weak interaction engineering on thermal transport in metal-organic semiconductor nanocomposites with self-assembled monolayers, *Int J Heat Mass Transf.* 213 (2023) 124326. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124326>.
- [49] J. Rivera-Taco, R. Castro-Beltrán, J.-L. Maldonado, J. Álvarez-Martínez, D. Barreiro-Argüelles, J.A. Gaspar, G. Gutiérrez-Juárez, The Role of Silver Nanoparticles in the Hole Transport Layer in Organic Solar Cells Based on PBDB-T:ITIC, *J Electron Mater.* 50 (2021) 4118–4127. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08919-3>.
- [50] K. Vijayan, S.P. Vijayachamundeeswari, Enhancement on the structural, functional, optical and morphological properties of temperature treated silver sulfide nanostructures, *J. Indian Chem. Soc.* 99 (2022) 100420. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100420>.
- [51] Z. Ren, C. Shen, K. Yuan, J. You, N. Li, K. Xie, Synthesis of silver sulfide nanowires: Variation of the morphology and structure, *Mater Today Commun.* 31 (2022) 103719. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103719>.
- [52] M.S.G. Hamed, M.A. Adedeji, Y. Zhang, G.T. Mola, Silver sulphide nanoparticles enhanced photo-current in polymer solar cells, *Applied Physics A.* 126 (2020) 207. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3389-8>.
- [53] Y. Li, Y. Wang, Q. Zuo, B. Li, Y. Li, W. Cai, J. Qing, Y. Li, X. Liu, J. Shi, L. Hou, Improved efficiency of organic solar cell using MoS₂ doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) as hole transport layer, *Appl Surf Sci.* 590 (2022) 153042. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153042>.
- [54] A.D. Al-Ghiffari, N.A. Ludin, M.L. Davies, R.M. Yunus, M.S. Suait, Systematic review of molybdenum disulfide for solar cell applications: Properties, mechanism and application, *Mater Today Commun.* 32 (2022) 104078. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104078>.
- [55] K.S. Nithya, K.S. Sudheer, Device modelling and optimization studies on novel ITIC-OE based non-fullerene organic solar cell with diverse hole and electron transport layers, *Opt Mater.* 123 (2022) 111912. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111912>.
- [56] M. Burgelman, *SCAPS manual*, Belgium, 2021.

- [57] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages, *Nat Commun.* 10 (2019) 2515. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10351-5>.
- [58] S.-K. Park, S.-H. Yu, S. Woo, J. Ha, J. Shin, Y.-E. Sung, Y. Piao, A facile and green strategy for the synthesis of MoS₂ nanospheres with excellent Li-ion storage properties, *Cryst Eng Comm.* 14 (2012) 8323. <https://doi.org/10.1039/c2ce26447a>.
- [59] E.P. Vilchis Valadez, Efecto antifúngico de nanopartículas de sulfuro de plata en *Candida albicans* para aplicación en acondicionadores de tejido, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 2021.
- [60] D.M. Montoya, E. Pérez-Gutiérrez, O. Barbosa-Garcia, W. Bernal, J.-L. Maldonado, M.J. Percino, M.-A. Meneses, M. Cerón, Defects at the interface electron transport layer and alternative counter electrode, their impact on perovskite solar cells performance, *Sol Energy.* 195 (2020) 610–617. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.098>.
- [61] J. Madan, Shivani, R. Pandey, R. Sharma, Device simulation of 17.3% efficient lead-free all-perovskite tandem solar cell, *Sol Energy.* 197 (2020) 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.006>.
- [62] W. Abdelaziz, A. Shaker, M. Abouelatta, A. Zekry, Possible efficiency boosting of non-fullerene acceptor solar cell using device simulation, *Opt Mater.* 91 (2019) 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.023>.
- [63] G.A. Nowsherwan, A. Samad, M.A. Iqbal, T. Mushtaq, A. Hussain, M. Malik, S. Haider, P. V. Pham, J.R. Choi, Performance Analysis and Optimization of a PBDB-T:ITIC Based Organic Solar Cell Using Graphene Oxide as the Hole Transport Layer, *Nanomaterials.* 12 (2022) 1767. <https://doi.org/10.3390/nano12101767>.
- [64] W. Abdelaziz, A. Shaker, M. Abouelatta, A. Zekry, Possible efficiency boosting of non-fullerene acceptor solar cell using device simulation, *Opt Mater.* 91 (2019) 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.023>.
- [65] L. Duan, N.K. Elumalai, Y. Zhang, A. Uddin, Progress in non-fullerene acceptor based organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 193 (2019) 22–65. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.033>.
- [66] R. Yu, G. Wu, Z. Tan, Realization of high performance for PM6:Y6 based organic photovoltaic cells, *J. Energy Chem.* 61 (2021) 29–46. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.027>.

- [67] Q. Ma, Z. Jia, L. Meng, J. Zhang, H. Zhang, W. Huang, J. Yuan, F. Gao, Y. Wan, Z. Zhang, Y. Li, Promoting charge separation resulting in ternary organic solar cells efficiency over 17.5%, *Nano Energy*. 78 (2020) 105272. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105272>.
- [68] Z. Hu, Z. Wang, Q. An, F. Zhang, Semitransparent polymer solar cells with 12.37% efficiency and 18.6% average visible transmittance, *Sci Bull (Beijing)*. 65 (2020) 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.09.016>.
- [69] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, K. Xian, T. Zhang, L. Hong, Y. Wang, Y. Xu, K. Ma, C. An, C. He, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, Single-Junction Organic Photovoltaic Cells with Approaching 18% Efficiency, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1908205. <https://doi.org/10.1002/adma.201908205>.
- [70] K.S. Nithya, K.S. Sudheer, Device modelling and optimization studies on novel ITIC-OE based non-fullerene organic solar cell with diverse hole and electron transport layers, *Opt Mater.* 123 (2022) 111912. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111912>.
- [71] Z. Yin, S. Mei, P. Gu, H.-Q. Wang, W. Song, Efficient organic solar cells with superior stability based on PM6:BTP-eC9 blend and AZO/Al cathode, *IScience*. 24 (2021) 103027. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103027>.
- [72] Q. Kang, Q. Wang, C. An, C. He, B. Xu, J. Hou, Significant influence of doping effect on photovoltaic performance of efficient fullerene-free polymer solar cells, *J. Energy Chem.* 43 (2020) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.08.005>.
- [73] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T.-K. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P.A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, Y. Zou, Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core, *Joule*. 3 (2019) 1140–1151. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>.
- [74] J.-W. Lee, B.S. Ma, H.J. Kim, T.-S. Kim, B.J. Kim, High-Molecular-Weight Electroactive Polymer Additives for Simultaneous Enhancement of Photovoltaic Efficiency and Mechanical Robustness in High-Performance Polymer Solar Cells, *JACS Au*. 1 (2021) 612–622. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00064>.
- [75] O. Amargós-Reyes, J.-L. Maldonado, O. Martínez-Alvarez, M.-E. Nicho, J. Santos-Cruz, J. Nicasio-Collazo, I. Caballero-Quintana, C. Arenas-Arocena, Nontoxic pyrite iron sulfide nanocrystals as second electron acceptor in PTB7:PC₇₁ BM-based organic photovoltaic cells, *Beilstein J. Nanotechnol.* 10 (2019) 2238–2250. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.216>.

- [76] D. Li, F. Geng, T. Hao, Z. Chen, H. Wu, Z. Ma, Q. Xue, L. Lin, R. Huang, S. Leng, B. Hu, X. Liu, J. Wang, H. Zhu, M. Lv, L. Ding, M. Fahlman, Q. Bao, Y. Li, n-Doping of photoactive layer in binary organic solar cells realizes over 18.3% efficiency, *Nano Energy*. 96 (2022) 107133. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107133>.
- [77] X. Zheng, H. Zhang, Q. Yang, C. Xiong, W. Li, Y. Yan, R.S. Gurney, T. Wang, Solution-processed Graphene-MoS₂ heterostructure for efficient hole extraction in organic solar cells, *Carbon*, 142 (2019) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.038>.
- [78] A. Rahmoune, O. Babahani, Numerical analysis of Al/Gr/ETL/MoS₂/Sb₂S₃/Ni solar cell using non-toxic In₂S₃/SnS₂/ZnSe electron transport layer, *Optik*. 283 (2023) 170875. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2023.170875>.
- [79] K. Ahmad, M.A. Shinde, H. Kim, Molybdenum disulfide/reduced graphene oxide: Progress in synthesis and electro-catalytic properties for electrochemical sensing and dye sensitized solar cells, *Microchemical J.* 169 (2021) 106583. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106583>.
- [80] A. Thazhathe Nair, C.S. Anoop, G.A. Vinod, V.S. Reddy, Efficiency enhancement in polymer solar cells using combined plasmonic effects of multi-positional silver nanostructures, *Org Electron.* 86 (2020) 105872. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.105872>.
- [81] P. Pathak, R. Deb, S.R. Mohapatra, Electrical bistability in MoS₂ nano-sheets doped polymeric nanocomposite films, *Mater Today Proc.* 24 (2020) 2295–2301. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.758>.
- [82] T. Tanabe, J. Osaki, M. Miyajima, K. Kitamura, Y. Oyama, Raman and TEM characterization of 2D layered MoS₂ crystals grown on non-metal surfaces by friction-induced synthesis, *Appl Surf Sci.* 561 (2021) 150016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150016>.
- [83] Tipos de energía: Diferencias entre renovables y no renovables, *Ecolimpio Servicios Ambientales*. (2020).
- [84] W.A. Chamorro Coral, S. Urrego Riveros, Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro, *Revista Elementos*. 2 (2012).
- [85] S.K. Gupta, S. Banerjee, A. Singh, L.S. Pali, A. Garg, Modeling of degradation in normal and inverted OSC devices, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*. 191 (2019) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.11.039>.
- [86] Y. Gao, M. Liu, Y. Zhang, Z. Liu, Y. Yang, L. Zhao, Recent Development on Narrow Bandgap Conjugated Polymers for Polymer Solar Cells, *Polymers*. 9 (2017) 39. <https://doi.org/10.3390/polym9020039>.

- [87] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, 18% Efficiency organic solar cells, *Sci Bull.* 65 (2020) 272–275. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.01.001>.
- [88] OSSILA enabling science, PDINO Y PFN, (n.d.).
- [89] F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhuo, J. Wang, J. Wang, Z. Xu, Y. Wang, Recent development of the inverted configuration organic solar cells, *Sol. Energy Mater Sol. Cells.* 95 (2011) 1785–1799. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.002>.
- [90] G. Oncins, J. Díaz, *La microscopía de fuerzas atómicas*, 2015.
- [91] C.F. Escalante Sierra, *Fundamentals of transmission electron microscopy, the technique with the best resolution in the world*, Bogotá, 2019.
- [92] M. Almada, J. Ibarra Hurtado, J. Juarez, D. Encinas-Basurto, *La edad de oro: Nanomateriales Metálicos Teragnósticos Emergentes*, INVURNUS. 17 (2023). <https://doi.org/10.46588/invurnus.v17i1.55>.
- [93] M.S.G. Hamed, M.A. Adedeji, Y. Zhang, G.T. Mola, Silver sulphide nanoparticles enhanced photo-current in polymer solar cells, *Applied Physics A.* 126 (2020) 207. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3389-8>.